BAND XVIII NEUE FOLGE LIEFERUNG 1

Printed in Austria

BAND XII

MIKROCHEMIE

Internationales Archiv für deren Gesamtgebiet

Redigiert von

W. BÖTTGER, Leipzig / **F. EMICH**, Graz / **H. EPPINGER**, Wien / **F. FEIGL**, Wien
H. LIEB, Graz / **H. MOLISCH**, Wien / **F. PREGL** †, Graz / **R. WASICKY**, Wien.

Unter Mitwirkung von:

E. Abderhalden-Halle, H. Alber-New York, Y. Asahina-Tokio, G. Barger-Edinburgh, A. Benedetti-Pichler-New York, R. Berg-Königsberg, G. Bertrand-Paris, W. Biltz-Hannover, J. C. Bock-Milwaukee, E. M. Chamot-Ithaca, A. Dadieu-Graz, O. Dafert-Wien, G. Deniges-Bordeaux, J. Donau-Graz, J. Dubský-Brno, R. Eder-Zürich, S. Edlbacher-Basel, E. Egriwe-Riga, R. Ehrenberg-Göttingen, H. v. Euler-Stockholm, F. K. v. Faber-München, Th. v. Fellenberg-Bern, B. Flaschenträger-Zürich, E. Freund-Wien, A. Friedrich-Wien, W. Geilmann-Hannover, W. C. de Graaf-Utrecht F. Grassner-Ludwigshafen a. Rh., H. Gravestein-Delft, R. Grengg-Wien, F. L. Hahn-Quito, M. Haitinger-Wien, F. Haurowitz-Prag, K. Heller-Prag, J. Heyrovsky-Praha, L. van Itallie-Leiden, H. Jansch-Wien, S. Kakiuchi-Tokio, J. Kendall-Edinburgh, J. Kisser-Wien, G. Klein-Heidelberg, H. Kleinmann-Paris, P. D. C. Kley-Delft, F. Knoop-Tübingen, J. Knop-Brno, L. Kofler-Innsbruck, J. M. Kolthoff-Minneapolis, A. S. Komarowsky-Odessa, R. Lucas-Ludwigshafen a. Rh., G. Lunde-Stavanger, K. L. Maljaroff-Moskau, H. Mark-Wien, A. Martini-Rosario, J. W. Mathews-London, A. Mayrhofer-Wien, L. B. Mendel-New Haven, A. Miolati-Padova, R. Montequi-Santiago de Compostella, M. Nicloux-Strasbourg, J. B. Niederl-New York, C. J. van Nieuwenburg-Delft, W. Nonnenbruch-Prag, F. Paneth-London, J. K. Parnas-Lemberg, V. Patzelt-Wien, W. Pauli-Wien, E. Philippi-Innsbruck, L. Pincussen-Berlin, D. Prianischnikow-Moskau, H. Pribram-Prag, F. Rappaport-Wien, K. Rast-Leverkusen, F. E. Raurich Sas-Madrid, P. Rona-Berlin, L. Rosenthaler-Bern, O. Ruff-Breslau, K. Scharrer-München, H. Schmalfuss-Hamburg, E. Schmitz-Breslau, N. Schoorl-Utrecht, F. Schulz-Jena, C. Schwarz-Wien, Y. Shibata-Tokio, H. Siedentopf-Jena, E. v. Skramlik-Jena, D. D. van Slyke-New York, A. Soltys-Graz, E. Späth-Wien, E. Starkenstein-Prag, Z. Stary-Prag, W. Stepp-Breslau, A. Stock-Karlsruhe, J. Stoklasa-Praha, K. Thomas-Leipzig, A. Tschermak-Seysenegg-Prag, A. Tschirch-Bern, C. Urbach-Prag, A. Viehoever-Philadelphia, P. Wenger-Genève, C. Weygand-Leipzig, S. W. Winkler-Budapest, H. Wintersteln-Istanbul, O. Wintersteiner-New York, F. Zaribnicky-Wien, R. Zeynek-Prag.

Inhaltsverzeichnis auf Seite IV.

Mikrochemie erscheint in zwangloser Folge — in Lieferungen von verschiedenem Umfange.

EMIL HAIM & CO.
WIEN UND LEIPZIG
1935

Wir empfehlen beiliegende Prospekte besonderer Beachtung

PAUL HAACK

Wien, IX./3, Garelligasse Nr. 4

Gegründet 1893

Telephon Nr. A-22-0-25 Postspark.-Konto 48.473

Alle Apparate für die quantitative organische Mikroanalyse

nach F. Pregl

Alle mikrochemischen Apparate und Behelfe

nach F. Emich

Behelfe zur Tüpfelanalyse

nach F. Feigl

Spezial-Reagenzien für analytische Chemie Chemische und bakteriologische Apparate

Eigene Werkstätte für Glasbläserei, Ätzerei, Schleiferei, und Laboratoriums-Utensilien

BAND XVIII NEUE FOLGE 1935

Printed in Austria

BAND XII

MIKROCHEMIE

Internationales Archiv für deren Gesamtgebiet

Redigiert von

W. BÖTTGER, Leipzig / **F. EMICH**, Graz / **H. EPPINGER**, Wien / **F. FEIGL**, Wien
H. LIEB, Graz / **H. MOLISCH**, Wien / **F. PREGL †**, Graz / **R. WASICKY**, Wien.

Unter Mitwirkung von:

E. Abderhalden-Halle, **H. Alber**-New York, **Y. Asahina**-Tokio, **G. Barger**-Edinburgh, **A. Benedetti-Pichler**-New York, **R. Berg**-Königsberg, **G. Bertrand**-Paris, **W. Biltz**-Hannover, **J. C. Bock**-Milwaukee, **E. M. Chamot**-Ithaca, **A. Dadieu**-Graz, **O. Dafert**-Wien, **G. Denigès**-Bordeaux, **J. Donau**-Graz, **J. Dubský**-Brno, **R. Eder**-Zürich, **S. Edlbacher**-Basel, **E. Egriwe**-Riga, **R. Ehrenberg**-Göttingen, **H. v. Euler**-Stockholm, **F. K. v. Faber**-München, **Th. v. Fellenberg**-Bern, **B. Flaschenträger**-Zürich, **E. Freund**-Wien, **A. Friedrich**-Wien, **W. Gellmann**-Hannover, **W. C. de Graaf**-Utrecht. **F. Grassner**-Ludwigshafen a. Rh., **H. Gravestein**-Delft, **R. Grengg**-Wien, **F. L. Hahn**-Quito, **M. Haitinger**-Wien, **F. Haurowitz**-Prag, **K. Heller**-Prag, **J. Heyrovsky**-Praha, **L. van Itallie**-Leiden, **H. Jansch**-Wien, **S. Kakiuchi**-Tokio, **J. Kendall**-Edinburgh, **J. Kisser**-Wien, **G. Klein**-Heidelberg, **H. Kleinmann**-Paris, **P. D. C. Kley**-Delft, **F. Knoop**-Tübingen, **J. Knop**-Brno, **L. Koller**-Innsbruck, **J. M. Kolthoff**-Minneapolis, **A. S. Komarowsky**-Odessa, **R. Lucas**-Ludwigshafen a. Rh., **G. Lunde**-Stavanger, **K. L. Maljaroff**-Moskau, **H. Mark**-Wien, **A. Martini**-Rosario, **J. W. Mathews**-London, **A. Mayrhofer**-Wien, **L. B. Mendel**-New Haven, **A. Miolati**-Padova, **R. Montequi**-Santiago de Compostella, **M. Nicloux**-Strasbourg, **J. B. Niederl**-New York, **C. J. van Nieuwenburg**-Delft, **W. Nonnenbruch**-Prag, **F. Paneth**-London, **J. K. Parnas**-Lemberg, **V. Patzelt**-Wien, **W. Pauli**-Wien, **E. Philippi**-Innsbruck, **L. Pincussen**-Berlin, **D. Prianischnikow**-Moskau, **H. Pribram**-Prag, **F. Rappaport**-Wien, **K. Rast**-Leverkusen, **F. E. Raurich Sas**-Madrid, **P. Rona**-Berlin, **L. Rosenthaler**-Bern, **O. Ruff**-Breslau, **K. Scharrer**-München, **H. Schmalfuss**-Hamburg, **E. Schmitz**-Breslau, **N. Schoorl**-Utrecht, **F. Schulz**-Jena, **C. Schwarz**-Wien, **Y. Shibata**-Tokio, **H. Siedentopf**-Jena, **E. v. Skramlik**-Jena, **D. D. van Slyke**-New York, **A. Soltys**-Graz, **E. Späth**-Wien, **E. Starkenstein**-Prag, **Z. Stary**-Prag, **W. Stepp**-Breslau, **A. Stock**-Karlsruhe, **J. Stoklasa**-Praha, **K. Thomas**-Leipzig, **A. Tschermak-Seysenegg**-Prag, **A. Tschirch**-Bern, **C. Urbach**-Prag, **A. Viehoever**-Philadelphia, **P. Wenger**-Genève, **C. Weygand**-Leipzig, **S. W. Winkler**-Budapest, **H. Wintersteln**-Istanbul, **O. Winterstelner**-New York, **F. Zaribnicky**-Wien, **R. Zeynek**-Prag.

Mit 7 Tafeln, 68 Abbildungen im Text
und 61 Tabellen

EMIL HAIM & CO.
WIEN UND LEIPZIG
1935

Alle Rechte, insbesondere das der Übersetzung, vorbehalten.

INHALTSVERZEICHNIS.

A. ORIGINALABHANDLUNGEN.

Seite

BARIL, R., Stufenphotometrische Bestimmung des Mangans im Trink- und Nutzwasser 250

BLUMENDAL, H. B., siehe NIEUWENBURG, C. J. VAN and H. B. BLUMENDAL.

BOSE, M. K., siehe RÂY, P. and M. K. BOSE.

BRUCE, W. F., The Analysis of Small Volumes of Gas by Means of the Usual Microanalytical Apparatus 261

BULLOCK, B. and P. L. KIRK, The Microscopy of the Amino Acids and their Compounds. I. Phosphotungstates and Phosphomolybdates . . 129

BURKSER, E. S. und M. L. KUTSCHMENT, Eine neue Tüpfelreaktion auf Caesium und ein Versuch der Verwertung derselben in der Tüpfelkolorimetrie 18

CIMERMAN, CH. et P. WENGER, Sur le micro-dosage du zinc au moyen de l'acide anthranilique 53

CIMERMAN, CH., siehe WENGER, P., CH. CIMERMAN et M. WYSZEWIANSKA.

CROSBY, B. L. and P. L. KIRK, The Microscopy of the Amino Acids and their Compounds. II. Picrates and Flavianates 137

DENIGÈS, G., Microdosage de la caféine par colorimétrie 22

DOD, K., siehe KIRK, P. L. and K. DOD.

DONAU, J., Mikrochemische Bestimmung des Goldes bei Gegenwart von Palladium und Zinn 11

DÜSING, W., siehe WOLF, L., W. DÜSING und A. MARTOS

EPSTEIN, J. A., siehe VLADIMIROV, G. E. und J. A. EPSTEIN.

ERDÖS, J., Über die schnelle Wasserbestimmung in kleinen Substanzmengen 256

FEIGL, F. und O. FREHDEN, Nachweis organischer Verbindungen mit Hilfe von Tüpfelreaktionen. X. 272

FINK, A. und PH. GROSS, Über eine Mikrozelle zur Messung elektrolytischer Leitfähigkeiten 169

FLORENZKI, K. P., siehe SILBERMINTZ, W. A. und K. P. FLORENZKI.

FREHDEN, O., siehe FEIGL, F. und O. FREHDEN.

FRIEDRICH, A. und S. RAPOPORT, Über die quantitative Bestimmung des Silbers auf elektrolytischem Wege 227

Seite

FRITZ, H., Der chemische Nachweis der Verwendung von Aziden bei der Herstellung von Elektronenröhren 162

FURTER, M., Erfahrungen mit mikrochemischen Waagen 1

GOLDENBERG, L., Stufenphotometrische Bestimmung des freien Chlors im gechlorten Wasser 235

GORBACH, G. und R. KADNER, Eine gravimetrische Methode zur Fett- und Cholesterinbestimmung im Blut 266

GROSS, PH., siehe FINK, A. und PH. GROSS.

HECHT, F. und R. REISSNER, Zur Mikrobestimmung des Wismuts als Wismutoxyjodid 283

HELLER, K., G. KUHLA und F. MACHEK, Methode zur Bestimmung von Schwermetallspuren in Mineralwässern. I. 193

HOEK, T. VAN DER, siehe NIEUWENBURG, C. J. VAN und T. VAN DER HOEK.

HOFMANN, R., Über die Bestimmung kleinster Nikotinmengen mittels Trübungsmessung 24

KADNER, R., siehe GORBACH, G. und R. KADNER.

KIRK, P. L. and K. DOD, A volumetric Modification of the Pregl Halogen Micro-Combustion Method for organic Iodine 179

KIRK, P. L., siehe BULLOCK, B. und P. L. KIRK, bzw. CROSBY, B. L. und P. L. KIRK.

KOMAROWSKY, A. S. und N. S. POLUEKTOFF, Der Nachweis kleiner Germaniummengen mit Hilfe einer Tüpfelreaktion 66

KORENMAN, J. M., Verwendung von Indigocarmin in der Mikrogasanalyse 31

KUHLA, G., siehe HELLER, K., G. KUHLA und F. MACHEK.

KUTSCHMENT, M. L., siehe BURKSER, E. S. und M. L. KUTSCHMENT.

LÖFFLER, H., siehe WACEK, A. v. und H. LÖFFLER.

MACHEK, F., siehe HELLER, K., G. KUHLA und F. MACHEK.

MAJER, VL., Mikropolarographische Untersuchungen. I. 74

MARTOS, A., siehe WOLF, L., W. DÜSING und A. MARTOS.

MÖLLER, M. and G. SCHLEGEL, The Estimation of Small Quantities of Magnesium Sulphate 159

NIEUWENBURG, C. J. VAN and H. B. BLUMENDAL, Cerimetric Titration of small Amounts of Iron by means of α, α'- Dipyridyl as an Indicator 39

NIEUWENBURG, C. J. VAN and T. VAN DER HOEK, Dipicrylamine as a Micro-Reagent for Potassium, Rubidium and Caesium 175

PISTINER, R., siehe RAPPAPORT, F. und R. PISTINER.

POLUEKTOFF, N. S., Über einige Reaktionen, die für Germaniumsäure und Borsäure gemeinsam sind 48

POLUEKTOFF, N. S., siehe KOMAROWSKY, A. S. und N. S. POLUEKTOFF.

RAPOPORT, S., siehe FRIEDRICH, A. und S. RAPOPORT.

RAPPAPORT, F. und R. PISTINER, Eine maßanalytische Bestimmung des Rest-Stickstoffes ohne Destillation in 0,04—0,05 ccm Blut (Serum, Plasma) 43

Seite

RÂY, P. and M. K. BOSE, Quinaldinic Acid as a Micro-reagent. III. Estimation of Zinc in the Presence of Iron, Aluminium, Uranium, Beryllium and Titanium 89
REISSNER, R., siehe HECHT, F. und R. REISSNER.
ROSENTHALER, L., Kristallfällungen durch Aussalzung. II. 50
SCHLEGEL, G., siehe MÖLLER, M. and G. SCHLEGEL
SCHOKLITSCH, K., Beiträge zur Mikrosilikatanalyse. I. Bestimmung der Kieselsäure 144
SILBERMINTZ, W. A. und K. P. FLORENZKI, Über die Bestimmung von Vanadium im Felde 154
TIEDCKE, C., Ein neuer Apparat zur Bestimmung des Molekulargewichtes nach der Kampfermethode 223
VLADIMIROV, G. E. und J. A. EPSTEIN, Eine Methode zur elektrometrischen Bestimmung von Brom in Anwesenheit großer Mengen von Chlor 58
WACEK, A. v. und H. LÖFFLER, Über den Mikronachweis flüchtiger Amine, besonders des Monomethylamins neben Ammoniak 277
WENGER, P., CH. CIMERMAN et M. WYSZEWIANSKA, Sur le Microdosage du Cadmium au Moyen de l'o-Oxyquinoléine 182
WENGER, P., siehe CH. CIMERMAN et P. WENGER.
WOLF, L., W. DÜSING und A. MARTOS, Über den Nachweis sehr geringer Mengen Phosphor und Phosphorwasserstoff 185
WYSZEWIANSKA, M., siehe WENGER, P., CH. CIMERMAN et M. WYSZEWIANSKA.

B. NEUERUNGEN AUF DEM GEBIETE DES MIKROCHEMISCHEN APPARATEWESENS.

ALBER, H. K., Improvements in Microchemical Laboratory Technique . 92
BRUCE, W. F., A Preheater in the Microanalytic Determination of Carbon and Hydrogen 103
CLARKE, B. L. and H. W. HERMANCE, Microanalytical Notes. I. Some Improvements in Methods of Dealing with Small Quantities of Liquids and Precipitates 289
ERDÖS, J., Hydrierungsapparat für kleine Substanzmengen 305
FOLLEY, S. J. and E. A. ROWSELL, An Improved Screw Plunger for Use with Mercury Piston Micro Burettes 303
HERMANCE, H. W., siehe CLARKE, B. L. and H. W. HERMANCE.
PEAKES, L. V. jr., An Apparatus for Micro-Distillation 100
REŽEK, A., Ein modifiziertes Siedegefäß des Apparates für mikroebullioskopische Molekulargewichtsbestimmung nach PREGL 109
RODDEN, C. J., Electric Micromuffle 97
ROWSELL, E. A., siehe FOLLEY, S. J. and E. A. ROWSELL.
SCHWARZ, K., Ein Mikroschüttelapparat, gleichzeitig Rührvorrichtung für Mikrotitrationen 106
SCHWARZ, K., Einfache hahnlose Mikrobürette 309

Seite

SMITH, R. A., An Apparatus for the Thermal Decomposition of Small Quantities of Materials in an Inert Atmosphere 98
UNTERZAUCHER, J., Beiträge zur Mikroanalyse nach PREGL 312
UNTERZAUCHER, J., Ein Hochvakuum-Mikroexsikkator 315
YAGODA, H., A Micro Filtration Apparatus 299

C. MITTEILUNGEN ÜBER VORTRÄGE MIKROCHEMISCHEN INHALTS 112

D. AUSBILDUNG FÜR MIKROCHEMISCHE ARBEITEN 123, 319

E. BÜCHERSCHAU 126, 322

F. VARIA 128, 331

Beiheft:

LITERATURNACHWEIS MIKROCHEMISCHER ARBEITEN

ERSCHEINUNGEN DES JAHRES 1934

ZWEITER TEIL

SACHREGISTER.

MIKROCHEMIE, BAND XVIII (1935).

(Die *kursiv* gedruckten Schlagwörter betreffen Referate.)

Seite

American Chemical Society, Bericht über die 89. Tagung der American Chemical Society, New York, 20.—27. April 1935 (Mikrochemie) (H. K. Alber) 112

Amine, Flüchtige, Über den Mikronachweis flüchtiger Amine, besonders des Monomethylamins neben Ammoniak (A. v. Wacek und H. Löffler) 277

Amino-Säuren, The Microscopy of the Amino Acids and their Compounds. I (B. Bullock and P. L. Kirk) 129

II (B. L. Crosby and P. L. Kirk) 137

Analyse, Qual.-chemische, Tabellen zur qual.-chemischen Analyse (S. Oehlinger) 126

Anilinblau, Nachweis organischer Verbindungen mit Hilfe von Tüpfelreaktionen. X. (F. Feigl und O. Frehden) 272

Anionen, Die Tüpfelmethode zur qualitativen Analyse der Kationen und Anionen (N. A. Tananajew) 327

Atomzertrümmerung, Chemische Plaudereien über Gaskrieg, Atomzertrümmerung, Vitamine und viele andere Gegenwartsprobleme (R. Wizinger) 127

Azide, Der chemische Nachweis der Verwendung von Aziden bei der Herstellung von Elektronenröhren (H. Fritz) 162

Bestimmungsmethoden, Medizinisch-chemische. (K. Hinsberg) 324

Blut, Kurze Anleitung zur chemischen Untersuchung von Blut, Serum, Harn, Mageninhalt und Fäces. 2. Aufl. (C. A. Rojahn) 328

Borsäure, Über einige Reaktionen, die für Germaniumsäure und Borsäure gemeinsam sind (N. S. Poluektoff) 48

Brom, Eine neue Methode zur elektrometrischen Bestimmung von Brom in Anwesenheit großer Mengen von Chlor (G. E. Vladimirov und J. A. Epstein) 58

Seite

Cadmium, Sur le Microdosage du Cadmium au Moyen de l'o-Oxyquinoléine (P. Wenger, Ch. Cimerman et M. Wyszewianska) . . . 182

Caesium, Eine neue Tüpfelreaktion auf Caesium und ein Versuch der Verwertung derselben in der Tüpfelkolorimetrie (E. S. Burkser und M. L. Kutschment) 18

Caesium, Dipicrylamine as a Micro-Reagent for Potassium, Rubidium and Caesium (C. J. van Nieuwenburg and T. van der Hoek) . 175

Chemie, Biologische. Fiches Techniques de Chimie Biologique (P. Fleury) 328

Chinaldinsäure, Quinaldinic Acid as a Micro-reagent. III. (P. Rây and M. K. Bose) 89

Chlor, Stufenphotometrische Bestimmung des freien Chlors im gechlorten Wasser (L. Goldenberg) 235

Cholesterinbestimmung im Blut, Eine gravimetrische Methode zur Fett- und Cholesterinbestimmung im Blut (G. Gorbach u. R. Kadner) 266

Dipicrylamine as a Micro-Reagent for Potassium, Rubidium and Caesium (C. J. van Nieuwenburg and T. van der Hoek) 175

Eisen, Cerimetric Titration of small Amounts of Iron by means of α, α'-Dipyridyl as an Indicator (C. J. van Nieuwenburg and H. B. Blumendal) 39

Elektronenröhren, Der chemische Nachweis von Aziden bei der Herstellung von Elektronenröhren (H. Fritz) 162

Faeces, Kurze Anleitung zur chemischen Untersuchung von Blut, Serum, Harn, Mageninhalt und Fäces. 2. Aufl. (C. A. Rojahn) 328

Fettbestimmung im Blut, Eine gravimetrische Methode zur Fett- und Cholesterinbestimmung im Blut (G. Gorbach und R. Kadner) 266

Flavianate, The Microscopy of the Amino Acids and their Compounds. II. Picrates and Flavianates. (B. L. Crosby and P. L. Kirk) . . 137

Gasanalyse, The Analysis of small Volumes of Gas by means of the usual microanalytical Apparatus (W. F. Bruce) 261

Gaskrieg, Chemische Plaudereien über Gaskrieg, Atomzertrümmerung, Vitamine und viele andere Gegenwartsprobleme (R. Wizinger) . 127

Germanium, Der Nachweis kleiner Germaniummengen mit Hilfe einer Tüpfelreaktion (A. S. Komarowsky und N. S. Poluektoff) . 66

Germaniumsäure, Über einige Reaktionen, die für Germaniumsäure und Borsäure gemeinsam sind (N. S. Poluektoff) 48

Geschichte der physiologischen Chemie. (F. Lieben) 322

Gold, Mikrochemische Bestimmung des Goldes bei Gegenwart von Palladium und Zinn (J. Donau) 11

Halogen-Mikro-Verbrennungsmethode, A volumetric Modification of the Pregl Halogen-Micro-Combustion Method for organic Iodine (P. L. Kirk and K. Dod) 179

Harn, Kurze Anleitung zur chemischen Untersuchung von Blut, Serum, Harn, Mageninhalt und Fäces. 2. Aufl. (C. A. Rojahn) 328

Seite

Hydrierungsapparat für kleine Substanzmengen (J. Erdös) 305
Indigocarmin, Verwendung von Indigocarmin in der Mikromaßanalyse (J. M. Korenman) 31
Jod, A volumetric Modification of the Pregl Halogen Micro-Combustion Method for organic Iodine (P. L. Kirk and K. Dod) 179
Kationen, Die Tüpfelmethode zur qualitativen Analyse der Kationen und Anionen (N. A. Tananajew) 327
Kieselsäure, Beiträge zur Mikrosilikatanalyse. I. Bestimmung der Kieselsäure (K. Schoklitsch) 144
Koffein, Microdosage de la caféine par colorimétrie (G. Denigès) . . 22
Kohlenstoff, A Preheater in the microanalytic Determination of Carbon and Hydrogen (W. F. Bruce) 103
Kolloide, Einführung in die Lehre von den Kolloiden (H. Bechhold) 322
Kristallfällungen durch Aussalzung. II. (L. Rosenthaler) 50
Laboratoriums-Technik, Mikrochemische, Improvements in Microchemical Laboratory Technique (H. K. Alber) 92
Leitfähigkeit, Elektrolytische, Über eine Mikrozelle zur Messung elektrolytischer Leitfähigkeiten (A. Fink und Ph. Groß) 169
Mageninhalt, Kurze Anleitung zur chemischen Untersuchung von Blut, Serum, Harn, Mageninhalt und Fäces. 2. Aufl. (C. A. Rojahn) . . 328
Magnesiumsulfat, The Estimation of Small Quantities of Magnesium Sulphate (M. Möller and G. Schlegel) 159
Mangan, Stufenphotometrische Bestimmung des Mangans im Trink- und Nutzwasser (R. Baril) 250
Mikro-Abdampfvorrichtung, Microanalytical Notes. I. Some Improvements in Methods of Dealing with Small Quantities of Liquids and Precipitates (B. L. Clarke and H. W. Hermance) 289
Mikroanalyse, Beiträge zur Mikroanalyse nach Pregl (J. Unterzaucher) 312
Mikrobürette, An Improved Screw Plunger for use with Mercury Piston Micro Burettes (S. J. Folley and E. A. Rowsell) 303
Mikrobürette, Einfache hahnlose Mikrobürette (K. Schwarz) 309
Mikro-Destillation, An Apparatus for Micro-Distillation (L. V. Peakes, jr.) 100
Mikro-Destillationsapparat, Microanalytical Notes. I. Some Improvements in Methods of Dealing with Small Quantities of Liquids and Precipitates (B. L. Clarke and H. W. Hermance) 289
Mikroexsikkator, Ein Hochvakuum-Mikroexsikkator (J. Unterzaucher) 315
Mikro-Filtration, Microanalytical Notes. I. Some Improvements in Methods of Dealing with Small Quantities of Liquids and Precipitates (B. L. Clarke and H. W. Hermance) 289
Mikro-Filtrationsapparat, A Micro Filtration Apparatus (H. Yagoda) . 299
Mikromuffel, Electric Micromuffle (C. J. Rodden) 97
Mikropolarographische Untersuchungen. I. (Vl. Majer) 74
Mikroschüttelapparat, gleichzeitig Rührvorrichtung für Mikrotitrationen (K. Schwarz) 106

Seite

Mineralwässer, Methode zur Bestimmung von Schwermetallspuren in Mineralwässern (K. Heller, G. Kuhla und F. Machek) 193

Molekulargewichtsbestimmung, Mikroebullioskopische, Ein modifiziertes Siedegefäß des Apparates für mikroebullioskopische Molekulargewichtsbestimmung nach Pregl (A. Režek) 109

Molekulargewichtsbestimmung nach der Kampfermethode, Ein neuer Apparat zur Bestimmung des Molekulargewichtes nach der Kampfermethode (C. Tiedcke) 223

Monomethylamin, Über den Mikronachweis flüchtiger Amine, besonders des Monomethylamins neben Ammoniak (A. v. Wacek und H. Löffler) 277

Nikotin, Über die Bestimmung kleinster Nikotinmengen mittels Trübungsmessung (R. Hofmann) 24

Oxalsäure, Nachweis organischer Verbindungen mit Hilfe von Tüpfelreaktionen. X. (F. Feigl und O. Frehden) 272

Phosphor, Über den Nachweis sehr geringer Mengen Phosphor und Phosphorwasserstoff (L. Wolf, W. Düsing und A. Martos) . . 185

Phosphormolybdate, The Microscopy of the Amino Acids and their Compounds. I. Phosphotungstates and Phosphomolybdates (B. Bullock and P. L. Kirk) 129

Phosphorwasserstoff, Über den Nachweis sehr geringer Mengen Phosphor und Phosphorwasserstoff (L. Wolf, W. Düsing und A. Martos) 185

Phosphorwolframate, The Microscopy of the Amino Acids and their Compounds. I. Phosphotungstates and Phosphomolybdates (B. Bullock and P. L. Kirk) 129

Photographie und Forschung. Die Contax-Photographie in der Wissenschaft. Heft 1 (Zeiß-Ikon A.-G.) 126

Pikrate, The Microscopy of the Amino Acids and their Compounds. II. Picrates and Flavianates (B. L. Crosby and P. L. Kirk) 137

Potassium, Dipicrylamine as a Micro-Reagent for Potassium, Rubidium and Caesium (C. J. van Nieuwenburg and T. van der Hoek) . 175

Rubidium, Dipicrylamine as a Micro-Reagent for Potassium, Rubidium and Caesium (C. J. Nieuwenburg and T. van der Hoek) . . 175

Schwermetallspuren, Methode zur Bestimmung von Schwermetallspuren in Mineralwässern (K. Heller, G. Kuhla und F. Machek) . . 193

Serum, Kurze Anleitung zur chemischen Untersuchung von Blut, Serum, Harn, Mageninhalt und Fäces. 2. Aufl. (C. A. Rojahn) . . 328

Silber, Über die quantitative Bestimmung des Silbers auf elektrolytischem Wege (A. Friedrich und S. Rapoport) 227

Silikatanalyse, Beiträge zur Mikrosilikatanalyse. I. Bestimmung der Kieselsäure (K. Schoklitsch) 144

Stickstoff, Eine maßanalytische Bestimmung des Rest-Stickstoffes ohne Destillation in 0,04—0,05 ccm Blut (Serum, Plasma) (F. Rappaport und R. Pistiner) 43

Seite

Technik, Das kleine Lexikon der Technik (F. Kollmann) 329

Vanadium, Über die Bestimmung von Vanadium im Felde (W. A. Silbermintz und K. P. Florenzki) 154

Vitamine, Chemische Plaudereien über Gaskrieg, Atomzertrümmerung, Vitamine und viele andere Gegenwartsprobleme (R. Wizinger) . . 127

Vorrichtung zur Abscheidung von Sulfiden, Microanalytical Notes. I. Some Improvements in Methods of Dealing with Small Quantities of Liquids and Precipitates (B. L. Clarke and H. W. Hermance) 289

Waagen, Erfahrungen mit mikrochemischen Waagen (M. Furter) . . . 1

Wasserbestimmung, Über die schnelle Wasserbestimmung in kleinen Substanzmengen (J. Erdös) 256

Wasserstoff, A Preheater in the Microanalytic Determination of Carbon and Hydrogen (W. F. Bruce) 103

Weinanalyse, Quelques nouvelles Microméthodes pour l'Analyse des Vins (C. Sumuleanu et G. Ghimicescu) 325

Wismut, Zur Mikrobestimmung des Wismuts als Wismutoxyjodid (F. Hecht und R. Reißner) 283

Zersetzung, Thermische, An Apparatus for the Thermal Decomposition of Small Quantities of Materials in an Inert Atmosphere (R. A. Smith) 98

Zink, Sur le micro-dosage du zinc au moyen de l'acide anthranilique (Ch. Cimerman et P. Wenger) 53

Zink, Quinaldinic Acid as a Micro-reagent. III. Estimation of Zinc in the Presence of Iron, Aluminium, Uranium, Beryllium and Titanium (P. Rây and M. K. Bose) 89

Druck von Ferdinand Berger, Horn

ORIGINALABHANDLUNGEN.

ERFAHRUNGEN MIT MIKROCHEMISCHEN WAAGEN.

Von

M. FURTER.

Organ.-Chem. Institut der Eidg. Techn. Hochschule in Zürich, Mikroanalytische Abteilung.

(Eingelangt am 10. Dezember 1934.)

Wenn M. BOETIUS in seiner 1931 erschienenen, lesenswerten Monographie „Über die Fehlerquellen bei der mikroanalytischen Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs nach der Methode von F. PREGL“[1] schreibt, „das wichtigste und zugleich wertvollste Instrument des Mikroanalytikers ist eine gute Mikrowaage“, so hat er zweifelsohne recht. Dagegen dürfte er in den dieser Bemerkung folgenden Sätzen mit der starken Hervorhebung der mikrochemischen Waage von W. KUHLMANN für heutige Verhältnisse etwas zu weit gegangen sein[2]. Damit soll keineswegs das Verdienst W. KUHLMANNS um die Konstruktion des überaus zuverlässigen Instrumentes geschmälert werden. Andererseits haben aber auch die von BOETIUS erst in zweiter Linie genannten Hersteller von mikrochemischen Waagen ein Anrecht auf objektive Beurteilung ihrer Fabrikate. Aus der Darstellung des genannten Autors geht mit großer Wahrscheinlichkeit hervor, daß er außer den ihn in jeder Beziehung befriedigenden KUHLMANN-Waagen kein System anderer Herkunft ausprobiert hat.

Objektiver ist die Bemerkung von F. EMICH in seinem „Lehrbuch der Mikrochemie“[3], wo er vor der Besprechung der Mikrowaagen sagt: „Ich habe unter ähnlichen Instrumenten die KUHLMANN-Waage herausgegriffen, weil ich sie auf Grund von Erfahrungen,

[1] Verlag Chemie, Berlin 1931.

[2] Ähnlicher Ansicht ist L. FUCHS, der sich in Mikrochemie **10**, 456 (1931) besonders für die Waagen von Welharticky & Pachner, Wien, einsetzt.

[3] 2. Auflage, 1926, Seite 73.

die sich über zwei Dezennien erstrecken, empfehlen kann und weil sie unter den Mikrowaagen die größte Verbreitung hat".

Während meiner nunmehr achtjährigen Tätigkeit als Mikroanalytiker, insbesondere als Leiter der mikroanalytischen Abteilungen an der Universität in Utrecht und an der organisch-chemischen Abteilung der Eidg. Techn. Hochschule in Zürich, hatte ich Gelegenheit, mich eingehend mit folgenden Waagefabrikaten zu beschäftigen: W. KUHLMANN-Hamburg; WELHARTICKY & PACHNER-Wien, SARTORIUS-Göttingen und BUNGE-Hamburg. Über die von mir im Laufe der Zeit gesammelten Erfahrungen möchte ich im nachfolgenden einiges mitteilen.

Zunächst kann ich anführen, daß bei geeigneter Aufstellung und zweckmäßiger Behandlung jede der genannten Waagetypen den vom Mikroanalytiker zu stellenden Anforderungen entspricht. Wenn als Ergebnis der gesammelten Erfahrungen dann doch einer bestimmten Marke der Vorzug gegeben wurde, so will damit gesagt sein, daß diese spezielle Ausführung in praktischer Hinsicht (Leichtigkeit der Bedienung, Unempfindlichkeit gegen äußere Einflüsse etc.) so viele Vorteile bot, daß, bei genauester Kenntnis der anderen Fabrikate, die Bevorzugung berechtigt war.

Diese von uns in der Folge ausgewählte Waage ist das Instrument mit Luftdämpfung und optischer Ablesung aus der Werkstatt von PAUL BUNGE in Hamburg. So viel mir bekannt ist, hat diese wirklich vorzügliche und bewährte Waage in den mikroanalytischen Laboratorien wenig Eingang gefunden. Nicht zuletzt wegen der starken — natürlich begreiflichen — Bevorzugung der KUHLMANN'schen Waage durch F. PREGL. Anderseits sind meines Wissens über die Mikrowaagen von BUNGE bis jetzt auch noch keine speziellen Erfahrungen veröffentlicht worden, sodaß weite Kreise von der Existenz dieses wirklich guten Instruments kaum etwas wissen.

Aufmerksam gemacht auf die aperiodische mikrochemische Waage von BUNGE wurde ich im Jahre 1929 durch Herrn Prof. N. SCHOORL in Utrecht. Nach Einrichtung der mikroanalytischen Abteilung an der organischen Abteilung der dortigen Reichsuniversität, stellte sich heraus, daß die aufgestellte KUHLMANN-Waage nach kurzer Zeit durch die Erschütterungen der in etwa

20 m Entfernung vorüberfahrenden städtischen Straßenbahn derart in Mitleidenschaft gezogen wurde, daß an genaue Wägung nicht mehr zu denken war[4]. Nach gründlicher Reparatur durch KUHLMANN (Neuschleifen der Schneiden), war das Instrument nur etwa vier Wochen zu gebrauchen, bis dieselben Störungen nach und nach sich wieder einstellten. Unter anderem Rückgang der Empfindlichkeit im Zusammenhange mit starken Unregelmäßigkeiten beim Schwingen. Dies alles trotz vorsichtigster Aufstellung der Waage, wie temperaturkonstanter Raum, gemauerte Sockel, 5 cm dicke Schieferplatte mit Bleizwischenlage und Gummipuffer unter der Waage. Diese Beobachtungen scheinen im Gegensatz zu stehen mit einer Reihe Äußerungen anderer Autoren, die die besondere Stabilität der KUHLMANN-Waage gegen Erschütterungen hervorheben. Ich erwähne F. PREGL (Lehrbuch, Seite 13)[5] und die diesbezüglichen Ausführungen von M. BOETIUS (l. c.). — Ich persönlich war der Ansicht, daß diese peinlichen Erfahrungen insofern nur eine einmalige Erscheinung sein könnten, gebunden an die speziell ungünstigen Ortsverhältnisse, als die Erschütterungen in dem geschilderten Fall außerordentlich stark waren. — Herr Hofrat Prof. Dr. F. EMICH, der die Freundlichkeit hatte, das Manuskript der vorliegenden Arbeit vor der Drucklegung einzusehen, machte mich auf die Möglichkeit des Vorhandenseins von synchronen Schwingungen aufmerksam. — Tatsächlich dürfte dies die Erklärung für meine Beobachtungen darstellen. Die Schwingungssysteme sowohl der KUHLMANN- als der SARTORIUS-Waage haben ähnliche Dimensionen. Wenn nun Resonanz-Schwingungen durch die Erschütterungen auftraten, so ist wohl anzunehmen, daß die empfindlichsten Teile der Waagen gelitten haben[6].

[4] Dieselbe Feststellung wurde an einer periodischen Mikro-Waage der Marke SARTORIUS gemacht.

[5] Die quantitative organische Mikroanalyse, 3. Aufl. 1930.

[6] Eine indirekte Bestätigung erfährt diese Annahme durch die weitgehende Unempfindlichkeit der anschließend verwendeten BUNGE-Waage, deren schwingende Teile, wie weiter unten näher ausgeführt wird, ganz andere Ausmaße und Gewichtsverhältnisse aufweisen und deshalb auf Grund einer absolut verschiedenen Eigenschwingung mit den Erschütterungen nicht in Resonanz kamen; abgesehen von den im folgenden noch zu erwähnenden Gründen, die für die Unempfindlichkeit der BUNGE-Waage eine Rolle spielen.

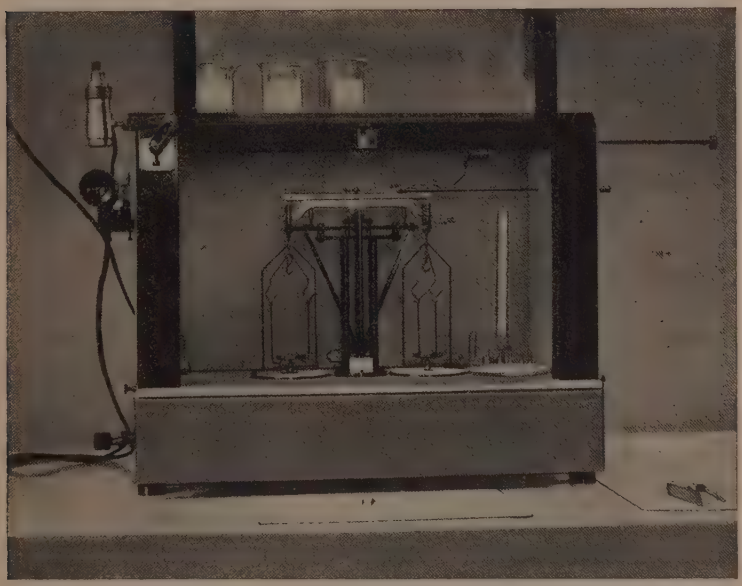
In meiner Ratlosigkeit (Verlegung des Waagezimmers kam aus Platzgründen nicht in Frage) stellte mir Herr Prof. SCHOORL seine aperiodische, mikrochemische Waage zur Verfügung. Ich fand, daß dieses Instrument nicht nur ebenso empfindlich ist in bezug auf die Wägegenauigkeit wie die periodische Waage von KUHLMANN, sondern dazu gegen die erwähnten Erschütterungen und gegen Temperaturschwankungen weitgehend unempfindlich war. Abgesehen davon, daß eine Wägung in einem Bruchteil der Zeit und mit weniger Anstrengung durchgeführt werden kann, als bei der Wägung an der periodischen Waage benötigt wird. — Der beste Beweis für die Unempfindlichkeit des Fabrikates gegen Erschütterungen ist die Tatsache, daß dasselbe Instrument, das seinerzeit von mir in Utrecht aufgestellt wurde, noch heute, bei täglicher Beanspruchung, in Betrieb ist, ohne daß in der Zwischenzeit jemals Störungen hätten konstatiert werden müssen.

Ich schreibe diese Unempfindlichkeit der Schneiden besonders dem Umstande zu, daß durch die stark gedämpften Schwingungen das beanspruchte Material geschont wird. Dazu kommt die an sich kürzere Dauer jeder Wägung, was ebenfalls einer Schonung der empfindlichsten Teile der Waage gleichkommt.

Diese auffallend guten Erfahrungen veranlaßten uns im Herbst 1929 in Zürich zwei dieser gedämpften mikrochemischen Waagen von BUNGE aufzustellen. Diese beiden Instrumente sind seither in täglichem Betrieb und arbeiten zu unserer vollsten Zufriedenheit. Überschlagsrechnungen an Hand der ausgeführten Analysen ergeben die Tatsache, daß mit jeder der beiden Waagen im Minimum 60.000 Wägungen ausgeführt wurden. Eine Abnahme der Empfindlichkeit konnte nicht konstatiert werden.

Was an der Ausführung dieser Waage besonders hervorgehoben werden muß, ist der einzigartige und glückliche Aufbau. Wie auch aus der Abbildung ersichtlich, bestehen die Grundplatte, Rück- und Seitenwände aus Hartaluminium-Platten. Vorderschieber und Decke sind aus beleuchtungstechnischen Gründen in Glas und Holz ausgeführt. Die mittlere Tragsäule für den Waagebalken und die Arretiervorrichtung besteht aus vier Einzelsäulen aus Messing. Als Folge der weitgehenden Verwendung von Metall zum Aufbau des Waagegehäuses stellt sich eine außerordentlich günstige

Temperaturverteilung ein. Wenn F. PREGL in seinem Lehrbuch wesentliche Ausführungen nur den Temperatureinflüssen auf die Waage und die Wägung widmet und M. BOETIUS[7] hervorhebt, wie Wärmestrahlungen der Beleuchtungskörper, die Körperwärme des Experimentierenden empfindliche Störungen der Wägungen hervorrufen können, oder daß ein vollständiger Temperaturausgleich zwischen Waage-Innenraum und umgebender Luft durch



das von PREGL empfohlene „Lüften" nicht erreicht werden kann, oder daß durch die große Wärmekapazität der Glasmasse der Grundplatte temperaturbedingte, störende Luftströmungen oder Änderungen der Gleichgewichtslage während der Wägung entstehen können, so ist die Temperatur-Unempfindlichkeit der BUNGE-Waage kaum zu überschätzen. Durch die vorzügliche Wärmeleitfähigkeit des Aluminiums ist ein Temperaturausgleich im Waagegehäuse in kürzester Zeit realisiert. Temperaturdifferenzen zwischen Außenluft und Waage-Innenraum sind nicht zu be-

[7] A. a. O.

obachten. Ebensowenig treten starke Nullpunktsschwankungen durch Temperaturdifferenzen der Waagebalken-Enden auf. Weitgehend unabhängig wird man auch von der Beleuchtungsanlage, da die Skala bei unseren Waagen (in der Abbildung links oben) durch eine von mir angebrachte spezielle 8-Volt-Mikrolampe erhellt wird.

Wenn außerdem die Zimmertemperatur auf etwa 21—22°, also etwas höher als M. BOETIUS vorschlägt, gehalten wird, fällt die Beeinflussung der Wägung durch die Körperwärme des Wägenden kaum mehr in Betracht. Abgesehen davon, daß bei nördlicher Lage des Wägeraumes, im Sommer diese Temperatur besser konstant gehalten werden kann.

Die oben erwähnte, von F. PREGL empfohlene „Lüftung" der Waage zur Erreichung des Temperaturausgleiches, ist bei der Ausführung des Gehäuses in Metall nicht notwendig, wodurch vorzeitige Verstaubung vermieden wird. Eine gründliche Reinigung, die zudem dadurch erleichtert wird, daß das ganze obere Waagegehäuse mittels dreier Handschrauben gelockert und nachher abgehoben werden kann[8], ist infolgedessen höchstens alle 3 bis 4 Monate vorzunehmen, was gleichfalls einer Schonung des Instrumentes gleichkommt.

Weitere Vorteile des Metallgehäuses bestehen darin, daß kleine zu wägende Gegenstände, ins Waage-Innere verbracht, in kürzester Zeit die notwendige Temperaturkonstanz erreichen. Außerdem kann durch Erdung der Metallteile der Waage weitgehende Befreiung von Fehlern erreicht werden, die durch elektrostatische Aufladung[9] der zu wägenden Körper bei kurzer Belassung in der Waage oder Berührung mit dem Gehäuse entstehen können.

Als Besonderheit wäre noch anzuführen, daß Temperaturschwankungen im Bereiche von 18—24° wohl Nullpunktsverschiebungen hervorrufen, aber auf die Empfindlichkeit ohne Einfluß sind. Diese bleibt in den Grenzen 98—102tausendstel mg konstant, und zwar bis zu der Maximalbelastung von 30 g!

[8] Es sei hier bemerkt, daß bereits von F. EMICH ein abnehmbares Gehäuse für die KUHLMANN-Waage vorgeschlagen worden ist. (Vgl. hiezu F. EMICH, Lehrbuch der Mikrochemie, Berlin, 2. Aufl., S. 77.)

[9] F. PREGL, Die quant.-org. Mikroanalyse, p. 50, 3. Auflage. W. M. SPERRY, Mikrochemie **12**, 151 (1933).

Die Dämpfung der Schwingungen wird dadurch hervorgerufen, daß zwei unterhalb der Waageschalen angebrachte Leichtmetallzylinder eine Luftsäule zusammenpressen, bzw. dehnen. Diese Art der Dämpfung ist sehr elastisch und kann ungehemmt durch reibende Teile (die Reibung der durch regulierbare Öffnungen strömenden Luft fällt nicht in Betracht) bis in die letzten feinen, kaum wahrnehmbaren Schwingungen ausklingen. Der endgültige Schwingungsstillstand ist nach etwa 20—30 Sekunden erreicht. Um der anfänglichen Schwingung genügend Wucht zu erteilen, ist der Waagebalken für eine mikrochemische Waage relativ groß (130 mm) gehalten. Dies führt dazu, daß die Kerbung und Teilung ebenfalls in größerem Maßstabe ausgeführt werden kann, was die Einstellung des Reiters, sowie die Ablesung bedeutend erleichtert.

Die Ausführung einer Wägung ist recht einfach und reduziert sich auf wenige Operationen im Hinblick auf die Wägung an der periodischen Waage. — Zuerst wird durch Austarieren und Verschieben des Reiters die annähernde Gleichgewichtslage ermittelt. Eine am Waagebalken angebrachte Zunge erleichtert diese Arbeit und gestattet eine Einstellung auf mindestens ± 0,5 mg. Alle weiteren Ablesungen werden direkt mit Hilfe der optischen Vorrichtung ausgeführt. Die im Okular sichtbare waagrechte Skala hat einen Bereich von ± 0,500 mg und ist unterteilt in 0,01 mg. Durch die anfängliche Grobeinstellung innerhalb von 0,5 mg wird der Lichtzeiger (ein haarfeiner Schattenstreifen auf hellbeleuchtetem Grunde) auf der Skala sichtbar und gibt zugleich an, um wieviele Kerben der Reiter verschoben werden muß, damit die zur Wägung notwendige Gleichgewichtslage erreicht wird. Auf diese elegante Art wird das sonst übliche zeitraubende Aufsuchen der richtigen Reiterstellung umgangen. Die Ablesung der 0,001 mg geschieht wie bei den anderen mikrochemischen Waagen durch Schätzung, nur wird diese Schätzung durch den Stillstand des Zeigers erleichtert. Eine Ermüdung der Augen ist infolgedessen und durch die kurzdauernde Beanspruchung so gut wie ausgeschlossen.

Ein weiteres Problem, die Nullpunkts-Einstellung, ist bei der BUNGE-Waage außerordentlich glücklich gelöst. Diese Arbeit kann ohne Öffnen des Gehäuses und damit ohne Beeinflussung der empfindlichen Waageteile durch die Temperatur der Hand,

durch Betätigung eines drehbaren Stäbchens, das in eine Flügelschraube eingreift, von außen vorgenommen werden.

Als besonderen Vorteil nicht nur der BUNGE-Waage, sondern aller aperiodischen Systeme, werte ich die Möglichkeit, Veränderungen des Wägegutes (Aufnahme von Wasser, Verdunsten von Flüssigkeiten, Abgabe von Gasen etc.) sofort bei der Wägung feststellen zu können. Ein Stillstand des Zeigers wird in diesen Fällen nicht auftreten. Dafür läßt sich aber an Hand der Wanderung des Zeigers die Qualität der Veränderung (Zu- oder Abnahme) und durch Kontrolle der Zeit und der Gewichtsänderung die Quantität der aufgenommenen oder abgegebenen Stoffe ermitteln. Zu denselben Feststellungen benötigt man an der periodischen Waage mindestens zwei bis drei vollständige Wägungen. Zudem können schwache Gewichtsänderungen leicht übersehen werden.

Über die Behandlung der Waage und die Technik des Wägens ist schon so viel geschrieben worden, daß sich weitere Auslassungen erübrigen. Ich verweise insbesondere auf die klassischen Vorschriften von F. PREGL und F. EMICH[10] und die interessanten und lehrreichen Untersuchungen von E. SCHWARZ-BERGKAMPF[11]. Eine Forderung, die erstmals vom letztgenannten Autor aufgestellt wurde und der nicht genügend Nachahmung gewünscht werden kann, ist die Aufstellung der Waagen im temperaturkonstanten Raum. Dies ist auch nach meiner Erfahrung eine der wesentlichen Voraussetzungen für das einwandfreie Arbeiten jeder Waage, außer den weiteren Forderungen: gemauerte Sokkel (auf den Grundmauern aufsitzend), Marmortischplatten, Bleizwischenlagen (zwischen Platte und Sockel) und Gummipuffer unter der Waage.

Zur Temperaturregulierung in unserem Waagezimmer bedienen wir uns einer einfachen Vorrichtung, die sich seit Jahren so gut bewährt hat, daß sie im folgenden kurz beschrieben sei. Voraussetzungen: Das Zimmer ist mit zwei in Nebenräume führenden Türen versehen. Die Nebenräume werden aus

[10] A. a. O.

[11] Ztschr. analyt. Chem. **69**, 321 (1926).

Zweckmäßigkeitsgründen auf ungefähr gleicher Temperatur gehalten wie das Waagezimmer. Das einzige, nach Norden gehende Fenster hat Doppelverglasung. Der Raum hat einen Inhalt von ca. 40 m³ und soll bei 21,5° eine Konstanz von ± 0,5° aufweisen.

Zur Beheizung dient ein elektrischer Ofen von 2,5 kW Leistung,

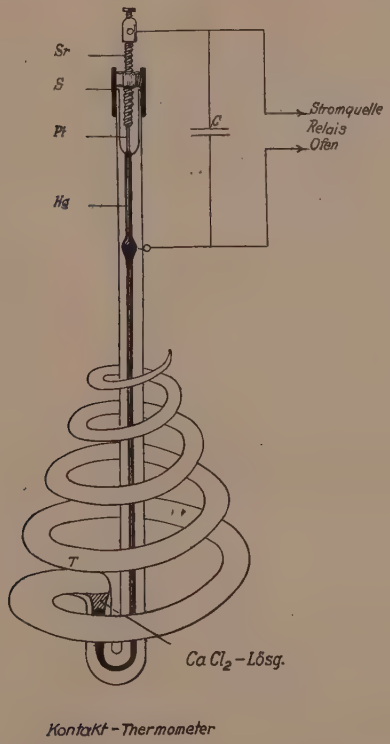


Abb. 2. Kontaktthermometer.

T = Toluol. $CaCl_2$-Lösung = Zur Verhinderung des „Kriechens“ von Toluol zwischen Glaswand und Quecksilber. Hg = Quecksilberfüllung. Pt = Platinkontakte. S = Schlauchstück als Halter für die Schraubenmutter und Schraube Sr, durch welche der Kontakt Pt verschoben und damit die Temperatur in gewissen Grenzen reguliert werden kann. C = Kondensator zur Verminderung des Öffnungs- und Schließungsfunkens am Kontakt, damit sich auf der Quecksilberoberfläche keine Schmutzschicht bildet.

der mit Hilfe des skizzierten Kontaktthermometers über ein Relais automatisch geschaltet wird[12]. Die Erfahrung hat gezeigt, daß bei genügender Empfindlichkeit des Kontaktthermometers[13] tatsächlich eine Konstanz der Raumtemperatur von $\pm$ 0,3° erhalten werden kann, auch bei Außentemperaturen von — 15° C. Dadurch sind wesentliche Nullpunktsschwankungen bei unseren Waagen nicht mehr feststellbar.

---

[12] Die Apparate können bezogen werden durch die Firma E. SCHILTKNECHT, Ing. Arter-Straße 26, Zürich.

[13] Nach OSTWALD-LUTHER (Handbuch z. Ausführg. physikochem. Messungen) kann die Empfindlichkeit eines Thermometers ohne wesentliche Vergrößerung des Gewichtes erhöht werden durch ausgedehnte Gefäße mit Toluolfüllung. Die von uns gewählte Form ist sehr stabil, außerordentlich empfindlich und eignet sich besonders zum Aufhängen in der Mitte eines Raumes.

Mikrochemische Bestimmung des Goldes bei Gegenwart von Palladium und Zinn.

Von

J. Donau.

Aus dem Biochemischen Institut der Techn. u. Montan. Hochschule Graz-Leoben, Vorstand Prof. Dr. F. Fuhrmann.

(Eingelangt am 13. März 1935.)

In zwei früheren Mitteilungen[1] wurde eine Methode für die mikrochemische Bestimmung des Goldes in Legierungen beschrieben, die außer Kupfer und Silber auch noch Zink, Nickel u. ä. Metalle enthielten. Nach dieser Arbeitsweise gelang es zum Beispiel den Goldgehalt der unter dem Namen „Weißgold" bekannten Legierung zu ermitteln. Es wurde auch darauf hingewiesen, daß Versuche im Gange seien, welche die Goldbestimmung bei Anwesenheit von Palladium und insbesonders Zinn zum Ziele hatten.

Während nun die Goldbestimmung in Gegenwart von Palladium nach der genannten Methode auf keine wesentlichen Schwierigkeiten stößt, bestanden solche zunächst bei Anwesenheit selbst geringer Mengen von Zinn. Es zeigte sich, daß nach Zusammenschmelzen der Goldlegierung mit Kadmium-Zink (Quartierung zum Zwecke des leichteren Aufschließens) bei der Behandlung mit Salpetersäure das Zinn als Zinnsäure beim Gold zurückblieb. Im folgenden soll gezeigt werden, daß es gelingt, Gold in Legierungen, welche außer den bereits oben bezeichneten Metallen noch Palladium und Zinn oder diese beiden Metalle enthalten, auf einfache Weise zu bestimmen.

Goldbestimmung bei Gegenwart von Palladium.

Die Testproben zu dieser Bestimmung wurden so hergestellt, daß zu den eingewogenen Goldlegierungen mit genau bekanntem

[1] Mikrochemie **13**, 165 (1933) und **17**, 174 (1935).

Goldgehalt wechselnde Mengen von Palladium oder einer bekannt zusammengesetzten Palladium-Silberlegierung hinzulegiert wurden. Hierauf fand die Quartierung mit der entsprechenden Menge (dem 4—9fachen des ungefähren Goldgehaltes) der Kadmium-Zinklegierung statt. Das Verschmelzen erfolgte in den l. c. beschriebenen engen Röhrchen im Wasserstoffstrom. Zur Herstellung der Testproben wurden wegen der notwendigen höheren Temperatur Röhrchen aus Quarz verwendet.

Die so vorbereitete Goldlegierung wurde sodann genau nach der oben zitierten Methode behandelt. Die Hauptmenge des Palladiums geht bereits bei der ersten Behandlung mit Salpetersäure in Lösung, was man schon an der Gelbfärbung der entstehenden Lösung merkt, während die nachfolgende zweite Behandlung nur mehr eine schwache Färbung zur Folge hat. Der qualitative Nachweis von Palladium mittels der Boraxperle gelang eben noch[2]. Um auch die letzten Reste von Palladium in Lösung zu bringen, kann man schließlich eine dritte Behandlung mit Salpetersäure folgen lassen. Bei Palladiumgehalten von über 10% bleiben mitunter noch Spuren von ungelöstem Metall beim Golde. Bei einer nochmaligen Quartierung des letzteren mit der ungefähr sechsfachen Menge der Kadmium-Zinklegierung und darauffolgender Säurebehandlung gehen auch die letzten Reste des Palladiums in Lösung.

Um eine zu stürmische Reaktion, durch welche leicht Verluste eintreten könnten, zu vermeiden, wird zur quartierten Probe zunächst ½ ccm einer 1:1 verdünnten Salpetersäure hinzugefügt und der Aluminiumblock (l. c.), in welchen das Röhrchen eingestellt wird, auf ca. 100° erwärmt. Nach ungefähr einer Viertelstunde wird die Hauptmenge der Flüssigkeit mittels der gebogenen Pipette abgezogen und durch ½ ccm konzentrierter Säure ersetzt, worauf die Erwärmung des Blockes auf 120° gesteigert werden kann. Nach einer weiteren Viertelstunde wird die Flüssigkeit nochmals durch frische Säure ersetzt. Nach ca. 10 Minuten langem Erhitzen zieht man die Säure ab und füllt das Röhrchen mit heißem Wasser. Dieses wird herauspipettiert und so oft durch neues Wasser ersetzt, bis alle gelösten Metalle aus dem Röhrchen

[2] Über den Nachweis von Edelmetallen durch kolloide Färbung der Boraxperle, vgl. J. Donau, Monatsh. Chem. **25**, 915 (1904).

entfernt sind. Nach 5—6maligem Wasserwechsel war dies in der Regel der Fall. Die Röhrchen kommen nun zur Trocknung in den Aluminiumblock. Nach dem schwachen Glühen des Goldes im trockenen Rohr wird dieses behufs raschen Abkühlens in den Kühlblock eingestellt. Das Gold ist fast immer in schwammförmigem Zustand und läßt sich daher zur Wägung ohneweiteres in ein austariertes kleines Schälchen aus dem Röhrchen schütten. Zur Wägung von Mengen von unter 20 mg ist eine Mikrowaage erforderlich; als solche kommt entweder die bekannte KUHLMANN'sche oder eine ähnliche Mikrowaage in Betracht oder aber die vom Verf. seinerzeit beschriebene, nach dem Prinzip der Nernstwaage konstruierte Mikrowaage[3].

Das nach der Säurebehandlung zurückgebliebene Feingold erwies sich als praktisch rein. Außer kaum in Betracht kommenden Spuren von Silber wurden keine fremden Metalle, also auch kein Palladium mehr gefunden.

In Tabelle I sind einige Versuche mit Legierungen verschiedener Herkunft angeführt. Der angegebene Goldgehalt bezieht sich auf die noch nicht mit Palladium zusammengeschmolzenen Grundlegierungen mit bekanntem Goldgehalt[4].

Aus den Resultaten geht hervor, daß selbst beträchtliche Palladiummengen keinen störenden Einfluß ausübten.

Goldbestimmung bei Gegenwart von Zinn.

Die Annahme, daß sich nach der Säurebehandlung der Legierung die mit dem Golde zurückgebliebene Zinnsäure infolge ihres gegenüber Gold geringen spezifischen Gewichtes beim Waschen des Goldes durch Wegspülen leicht entfernen ließe, zeigte sich als irrig. Selbst ganz geringe Zinnmengen konnten auf diese Art vom Golde nicht getrennt werden. Bei größerem Zinngehalt und zu starker Quartierung kann es vorkommen, daß sich die Zinnsäure

[3] Mikrochemie **13**, 155 (1933). Die Waage ist durch die Firma Veit & Co. Wien VIII, beziehbar.

[4] An dieser Stelle sei dankend bemerkt, daß die Goldscheide-Anstalt SCHEID (Wien), das Punzierungsamt Graz (Vorstand Hofrat A. HACKL) und die Goldscheide-Anstalt Ing. LÜFTNER (Graz) das Probenmaterial und die zur Quartierung benötigte Kadmium-Zinklegierung (LÜFTNER) zur Verfügung stellten.

mit dem Gold zu einer Adsorptionsverbindung (den bekannten Goldpurpur) vereinigt und in dieser das Edelmetall so festhält, daß sich letzteres nicht einmal mit Chlorwasser herauslösen läßt.

Die Trennung der Zinnsäure vom Gold durch schmelzende Alkalihydroxyde kam wegen der schwierigen Wahl der Schmelzgefäße nicht in Frage. Ein bequemes und einfaches Mittel, die Zinnsäure rasch und vollständig zu entfernen, ergab sich durch die Verwertung der bekannten Eigenschaft der Zinnsäure, sich beim Erhitzen mit Ammoniumchlorid in das leichtflüchtige Zinn(IV)-chlorid zu verwandeln.

Um die Brauchbarkeit dieses Vorganges für den vorliegenden Zweck zu prüfen, wurde eine Versuchsreihe mit Zinn, bzw. Zinnsäure allein durchgeführt, wobei sich zeigte, daß der Prozeß quantitativ verläuft und daher als Trennungsmittel des Zinns vom Golde sehr wohl in Betracht komme. Es wurden Mengen von

Tabelle I.

	Einwaage	Hinzulegierte Menge Palladium in %	Auswaage	Feingehalt in %	Anmerkung
I	29,95[1]	0	17,60	588[2]	[1] Teilstriche der Mikrowaage des Verf. 1 Skalenteil entspricht 0,175 mg. [2] Weißgoldprobe mit einem angeblichen Gehalt von 588‰.
	32,41	4	19,10	589	
	17,31	6	10,20	589	
	17,45	7.5	10,26	588	
	39,30	8	22,15	589	
	42,50	2	24,99	589	
II	38,00	7	34,89	918[3]	[3] 22 karatige Goldlegierung mit einem auf analytischem Wege ermittelten Goldgehalt von 917‰. [4] Probe einer Feingoldrolle aus einem Treibprozeß. Die nebenstehenden Zahlen bedeuten die Abweichungen von einem angenommenen Feinheitsgrad von 1000‰.
	44,40	3	40,77	918	
	37,83	3	34,77	919	
	28,94	2	26,57	918	
	33,20	1	30,50	919	
	30,40	0	27,93	919	
III	21,65	2	21,69	+2 ‰[4]	
	13,93	3	13,92	—0,7‰	
	9,77	4	9,79	+2 ‰	
	29,68	4	29,70	+0,7‰	
	16,24	1	16,23	—0,6‰	
	18,24	0	18,26	+1 ‰	

1—7 mg Zinn nach der Behandlung mit Salpetersäure mit den ungefähr dreifachen Mengen Ammoniumchlorid überschichtet und mittels einer kleinen Flamme vorsichtig erwärmt. Durch das sich zersetzende Ammonchlorid wurde die gesamte Zinnsäure ins Tetrachlorid umgewandelt und verschwand als solches mit den Zersetzungsprodukten des Salmiaks. Bei größeren Zinnmengen mußte das Abrauchen mit Salmiak wiederholt werden. Die Versuche wurden gleichfalls in den engen, für die Goldbestimmung verwendeten Röhrchen ausgeführt. Eine weitere Versuchsreihe zeigte, daß die gleichzeitige Anwesenheit von Gold auch in feinverteilter Form beim Abrauchen der Zinnsäure keine Gewichtsänderung des ersteren zur Folge hatte.

Nach diesen Vorversuchen wurden Goldlegierungen mit bekanntem Goldgehalt mit wechselnden Mengen Zinn im Wasserstoffstrom legiert und mit der erforderlichen Menge des Quartierungsmetalls zusammengeschmolzen. Das letztere bestand aus der in der oben zitierten Mitteilung angegebenen Kadmium-Zinklegierung. Was die Menge des zuzusetzenden Quartierungsmetalles betrifft, so richtet sich diese nicht allein nach dem mutmaßlichen, etwa durch die sogenannte Strichmethode zu eruierenden Goldgehaltes, sondern hängt auch einigermaßen vom Zinngehalt ab[5]. Bei Anwesenheit größerer Zinnmengen, z. B. von über 10%, wird man weniger vom Quartierungsmetall verwenden, um zu verhüten, daß das Gold pulverig zurückbleibt, in welchem Zustand es sich schwer ohne Verlust auswaschen läßt. Bei zu starker Quartierung kann es, wie schon erwähnt, mitunter sogar vorkommen, daß eine kolloiddisperse Phase des Goldes entsteht. Diese stellt sich namentlich dann ein, wenn nach der Säurebehandlung die Säure durch Wasser ersetzt wird. In solchen Fällen ist man gezwungen, dem Waschwasser Ammonsulfat oder bei Abwesenheit von Silber Ammonchlorid zuzusetzen, durch deren Elektrolytwirkung der Kolloidzustand aufgehoben wird. Um ein rascheres Absetzen des feinen Niederschlages zu bewirken, ist in diesem Falle eine Zentrifuge zu benützen.

Nach erfolgter Quartierung im Glasröhrchen wird die Schmelze

[5] Normalerweise genügt eine Quartierung mit dem 3—4fachen des ungefähren Goldgehaltes.

in der früher mitgeteilten Weise mit Salpetersäure behandelt und das zurückgebliebene Gold samt der dabei gebildeten Zinnsäure durch 5—6maliges vorsichtiges Aussaugen und Nachfüllen mit heißem Wasser gewaschen. Dies geschieht am einfachsten z. B. so, daß man das Röhrchen mit der linken Hand hält und mit der rechten eine spitzwinkelig gebogene, gegen das Ende zu eng verlaufende Pipette bis nahe an den Boden des Röhrchens einführt. Bei nicht zu starkem Saugen mit dem Munde läßt es sich leicht vermeiden, daß Teilchen des Bodenkörpers mitgesaugt werden. Um das Aussaugen zu beschleunigen, kann man sich vorteilhaft zweier Pipetten bedienen; einer weiteren zum raschen Aussaugen des Hauptanteiles der Flüssigkeit und einer engeren mit feiner Spitze, mit welcher die Flüssigkeit nahe am Boden langsam weggesaugt wird. Je besser abgesaugt wird, desto schneller sind die fremden Metalle entfernt und desto rascher geht das Trocknen des Röhrchens vor sich. Nach dem Trocknen in dem erwärmten Aluminiumblock, in dessen Bohrungen die Röhrchen gesteckt werden, erfolgt der Zusatz von chemisch reinem, vor allem rückstandfreien Ammoniumchlorid. Die Menge des Zusatzes richtet sich nach der Größe des Zinngehaltes und muß jedenfalls im Überschuß gegenüber dem letzteren sein. Da jedoch der Zinngehalt meist sehr gering ist, genügen bei kleinen Probemengen schon 1—2 mg Salmiak. Ein Mehr kann natürlich nicht schaden. Das Abrauchen mit Salmiak empfiehlt sich auch bei zinnfreien Proben, besonders in Fällen, wo das zurückgebliebene Feingold in nicht kompakter Form vorliegt. Selbst feinzerteiltes oder pulveriges Gold wird hiebei in den schwammförmigen Zustand übergeführt.

Nach der Beschickung mit dem Ammonsalz wird das Röhrchen mit einer längeren Pinzette mit passend ausgebogenen Enden angefaßt und vorsichtig mit zunächst kleiner Bunsenflamme erhitzt. Die Zersetzung des Salmiaks setzt alsbald ein, worauf bei etwas größerer Flamme das ganze Röhrchen stärker erhitzt wird, bis auch das an den weniger heißen Teilen sublimierte Ammonchlorid sich verflüchtigt hat. Die heißen Röhrchen kommen zur raschen Abkühlung in den „Aluminiumkühlblock“ (l. c.), in dessen Bohrungen sie bis zum etwas umgebogenen Rand glatt hineinpassen. Nach kurzer Zeit ist der Abkühlungsprozeß beendet, worauf das zurückgebliebene Gold auf die vorhin angegebene Art gewogen

werden kann. Bei Anwesenheit größerer Zinnmengen muß das Abrauchen mehrmals wiederholt werden.

Die nachstehend angeführten Versuchsergebnisse sind aus einer größeren Anzahl von Bestimmungen wahllos herausgegriffen und zeigen, daß die Anwesenheit selbst beträchtlicher Mengen von Zinn kein Hindernis mehr ist, die Goldbestimmung in Legierungen auf direktem Wege, das heißt ohne die bisher nötige sogenannte Ofenprobe (Treibprozeß) durchführen zu können.

Es scheint auch keinem Zweifel zu unterliegen, daß die eben mitgeteilte Methode nicht nur mit sehr geringen, sondern auch mit wesentlich größeren Probemengen zu brauchbaren Resultaten führen wird. Darüber sind bereits Versuche im Gange, über deren Erfolg an anderer Stelle berichtet werden soll.

Tabelle II.

	Einwaage	Hinzulegierte Menge Zinn in %	Auswaage	Feingehalt in ‰	Anmerkung
I	19,41[1]	0,5	14,58	751[2]	[1] Skalenteilstriche der Mikrowaage des Verfassers. Ein Teilstrich entspricht 0,175 mg.
	26,98	1	20,21	749	
	30,10	3	22,60	750	
	23,90	5	17,94	751	
	26,62	7	19,97	751	
	27,70	10	20,80	751	[2] Gold-Silber-Kupferlegierung mit einem angeblichen Gehalt von 750‰.
II	19,53	0	18,71	959[3]	[3] 23karatiges Gold mit einem angeblichen Gehalt von 960‰.
	23,94	2	23,00	961	
	45,20	4	43,39	960	
	18,44	6	17,70	960	
	28,90	8	27,71	959	
	19,49	10	18,71	960	
III	0,0607 g[4]	0	0,0355 g	585[5]	[4] „Halbmikrobestimmung". Zur Wägung wurde eine gewöhnliche Analysenwaage verwendet.
	0,0457 g	2	0,0267 g	584	
	0,0530 g	4	0,0310 g	585	
	0,0653 g	6	0,0382 g	585	
	0,0616 g	8	0,0360 g	584	
	0,0461 g	10	0,0270 g	585	[5] Die Legierung aus Gold, Silber und Kupfer hatte einen angeblichen Feingehalt von 585‰.

Eine neue Tüpfelreaktion auf Caesium und ein Versuch der Verwertung derselben in der Tüpfelkolorimetrie.

Von

E. S. Burkser und M. L. Kutschment.

Aus dem Allukrainischen Medizinisch-Analytischen Institut zu Odessa.

(Eingelangt am 14. März 1935.)

Durch die steigende praktische Verwendung des Cäsiums in der Elektrotechnik hat sich die Ausarbeitung einer Schnellmethode zur Beurteilung von Cäsiumpräparaten als wünschenswert erwiesen. Am häufigsten wird zur Herstellung von Photoelementen Cäsium als Chlorid gebraucht, das in der Hauptsache Rubidiumchlorid und etwas weniger Kaliumchlorid beigemischt enthält.

Wir haben uns zur Aufgabe gestellt, eine Tüpfelreaktion auf Cäsium zu finden, die es ermöglicht, aus der Intensität der Färbung des entstehenden Tüpfelfleckes, wenn auch nur annähernd, auf die Konzentration des Cäsiumchlorids im Präparat zu schließen.

Wir untersuchten zunächst eine von N. A. Tananajeff angegebene Tüpfelreaktion auf Cäsium, die darauf beruht, daß eine 1%- bis 10%ige Lösung von Goldchlorid und Palladiumchlorid mit Cäsiumsalzen einen schwarzbraunen Niederschlag von der Zusammensetzung $Cs_2AuPdCl_7$ liefert. Bei der Durchführung einer Tüpfelreaktion erhält man einen dunkelschwarzbraunen Fleck auf Papier. Nach den Angaben von Tananajeff lassen sich noch 1 γ in einem Tröpfchen von 1 mm^3 nachweisen. Für unsere Zwecke erwies sich die genannte Reaktion deshalb als unbrauchbar, weil Rubidiumsalze einen analogen Niederschlag liefern.

Eine andere von Tananaeff beschriebene charakteristische Tüpfelreaktion auf Cäsium bei Anwesenheit von Rubidium beruht darauf, daß man auf Papier einen Tropfen Wismutsalzlösung und dann einen Tropfen Kaliumjodid bringt, wobei sich $KBiJ_4$ bildet

und nun auf den entstandenen gelben oder orangefarbenen Fleck einen Tropfen Cäsiumchloridlösung aufträgt. Es entsteht dann ein hellroter Fleck von Cäsium-Wismut-Jodid ($Cs_3Bi_2J_9$). Nach diesem Verfahren lassen sich nach TANANAJEFF's Angaben 0,7 γ Cäsium in einem Tropfen von 1 mm^3 nachweisen. Da ein Vergleich der Intensität von roten Flecken auf gelb-orangefarbenem Grunde beträchtliche Schwierigkeiten bietet, konnten wir auch diese Reaktion für unsere Zwecke nicht verwenden.

Desgleichen mußten wir wegen der leichten Zersetzbarkeit des von TANANAJEFF ebenfalls als Tüpfelreaktion auf Cäsium in Vorschlag gebrachten schwarzen Niederschlag von $CsSnJ_5$ Abstand nehmen.

Bei unseren Versuchen die Bildung von Tripelsalzen des Cäsiums für den Nachweis dieses Alkalimetalles heranzuziehen, haben wir in einem Gemenge von Gold- und Platinbromid ein brauchbares Reagens aufgefunden. Dieses liefert mit Cäsiumsalzen einen tiefschwarzen Niederschlag, der sich zum Nachweis von Cäsium auch in Form einer Tüpfelreaktion eignet.

Zur Bestimmung der Zusammensetzung der schwarzen Cäsiumverbindung fügten wir eine 1%ige Cäsiumchloridlösung dem Gemenge von Gold- und Platinbromid im Überschuß zu. Der hiebei entstehende schwarze Niederschlag wurde durch einen porösen Porzellantiegel filtriert und bei 130° zur Gewichtskonstanz getrocknet. Der Niederschlag verträgt eine Erhitzung bis 170°; erst bei einer Temperatur von 175—180° erfolgt eine Zersetzung unter Bromabscheidung.

Eine Einwaage des getrockneten Produktes wurde mit starker Salpetersäure in einer Porzellanschale zersetzt und die überschüssige Säure durch Verdampfen entfernt. Hierauf wurde die Lösung mit Natronlauge alkalisiert, 3%ige Wasserstoffsuperoxydlösung zugesetzt und bis zur Abscheidung von elementarem Gold erwärmt. Das Gold wurde filtriert, gewaschen, getrocknet und gewogen.

Das Platin wurde im Filtrat nach der Goldfällung bei Siedetemperatur aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff als Sulfid zur Fällung gebracht, der Niederschlag geglüht und als metallisches Platin gewogen.

Die Cäsiumbestimmung erfolgte nach Entfernung des Schwefel-

wasserstoffs und des abgeschiedenen Schwefels durch Ausfällung mit Platinchlorid als Cs_2PtCl_6.

Die Ergebnisse der Analysen sind in der nachstehenden Tabelle enthalten.

Bei Einwaagen von 0,0363 g und 0,0323 g Substanz wurde gefunden:

21,7 (21,6)% Gold
10,7 (10,5)% Platin
14,7 (14,5)% Cäsium

Aus den Analysendaten ergibt sich für die Metalle ein Atomverhältnis 2 Cs : 2 Au : 1 Pt. Demnach kann für die schwarze Cäsiumverbindung die Formel $Cs_2Au_2PtBr_{12}$ angenommen werden.

Unter Berücksichtigung der Zusammensetzung des entstehenden Niederschlages stellten wir das Reagens in der Weise her, daß auf ein Molekül Platinbromid in der Lösung zwei Moleküle Goldbromid entfielen.

In unseren Versuchen änderten wir die Konzentration des Reagens von 1% bis zu 10% des Gehalts an metallischem Gold mit einer entsprechenden Menge Platin. Zum Nachweis von sehr kleinen Cäsiummengen in Abwesenheit von Rubidium ist der Gebrauch von konzentrierterem Reagens empfehlenswerter; ist hingegen Rubidium vorhanden, so ergeben sich die besten Resultate bei Verwendung eines 3% Gold und 1,5% Platin in Lösung enthaltenden Reagens. Zur Auffindung von Cäsium wird ein Tropfen Reagens auf Papier und auf den Tüpfelfleck ein Tropfen der zu untersuchenden Chloridlösung gebracht; ist Cäsium vorhanden, so entsteht ein schwarzer, bei geringen Mengen ein grauer Fleck. Mit dieser Reaktion konnten wir 0,25 γ Cäsium in Tropfen von 1 mm^3 nachweisen.

Die Untersuchung des Verhaltens von Rubidium-, Kalium-, Natrium-, Lithium- und Ammoniumchlorid gegenüber unserem Reagens hat gezeigt, daß diese, mit Ausnahme von Rubidium, selbst bei gesteigerter Konzentration den Nachweis selbst kleiner Cäsiummengen nicht beeinflussen. Was das Rubidium anlangt, so gibt dieses bei Konzentrationen über 2% eine Reaktion, die der des Cäsium analog ist. Liegt zur Untersuchung eine 1%ige Lösung eines Gemisches von Rubidium- und Cäsiumchlorid vor, so läßt sich letzteres nachweisen, wenn es dem Rubidiumsalz in der Menge

von 3% und mehr beigemischt ist. Eine Beimengung der Chloride von Kalium, Ammonium, Natrium und Lithium stört die Reaktion nicht.

Wenn wir eine Reihe gleichgroßer Tropfen Reagens auf Filtrierpapier auftragen und auf jeden Tropfen Reagens je einen Tropfen entsprechend 2—1—0,9—0,8 usw. bis 0,025% Cäsiumion enthaltender Cäsiumchloridlösung einwirken lassen, dann erhalten wir eine Skala von Flecken mit verschiedenem Schwärzungsgrad. Eine derartige Skala ist, getrocknet, ohne Veränderungen haltbar. Wird nun die beschriebene Reaktion auf einen Tropfen einer 1%igen Lösung des zu untersuchenden Cäsiumchloridpräparats angewendet, dann erhalten wir eine Reihe von gleichgroßen Flecken auf dem Filtrierpapier, deren Färbungsintensität mit der Skala verglichen werden. Auf diese Weise läßt sich der Cäsiumgehalt im Präparat mit einer Genauigkeit von 5—10% feststellen.

MICRODOSAGE DE LA CAFÉINE PAR COLORIMÉTRIE

Par

GEORGES DENIGÈS.

Professeur honoraire à la Faculté de Médecine de l'Université de Bordeaux.

(Eingelangt am 14. März 1935.)

La caféine, dans les divers produits qui la renferment, est habituellement dosée pondéralement, après l'avoir isolée à l'état de solution chloroformique, finalement évaporée.

Dans ce procédé, on admet que les diverses manipulations nécessaires pour amener cet alcaloïde en solution dans le chloroforme n'introduisent pas, dans ce dissolvant, d'autres substances que lui.

C'est généralement exact mais il n'est guère possible de s'en assurer, le caractère cristallin du résidu n'étant pas un indice certain d'une purification absolue.

De plus, les quantités inférieures du produit à doser sont fortement limitées par la sensibilité des balances de précision ordinaires.

L'application, à la caféine, des succédanés que nous avons proposés[1] à la réaction qualitative générale, pour les x anthides, qui porte le nom de WEIDEL, nous a permis de doser rapidement, par colorimétrie, et spécifiquement dans des conditions où l'on peut aisément se placer, des quantités de cet uréide comprises entre 1 et 20 dixièmes de milligramme, en opérant comme suit:

La solution chloroformique de caféine est évaporée à siccité, à une très douce chaleur, dans une capsule de porcelaine, à manche, d'environ 5 centimètres de diamètre et son résidu est additionné de VI gouttes d'eau bromée, saturée à froid et de I goutte d'acide chlorhydrique pur (D = 1,18 ou 1,19) étendu de 9 fois son volume d'eau. L'acide chlorhydrique dit n o r m a l (1 molécule-gramme, par litre) convient parfaitement, pour cet usage.

Agitant alors, rapidement et constamment, la capsule d'un mouvement giratoire continu, suivant une circonférence d'assez court rayon ayant pour centre la pointe de la flamme d'un brûleur Bunsen et dont le plan coupe la partie supérieure de cette flamme, on évapore le liquide à siccité et l'on continue à chauffer, toujours

[1] G. DENIGÈS, Bulletin des Trav. de la Soc. de Pharmacie de Bordeaux, fasc. IV, 1934, p. 345.

dans les mêmes conditons, jusqu' à ce que l'enduit soit, en totalité, devenu rouge orangé, sans traces de jaune et, évidemment, sans calcination. On se fait très vite à ce point, un peu délicat, de l'opération.

Lorsqu'il est atteint, on ajoute, dans la capsule, 10c.c. d'eau distillée, I goutte d'une solution à 5 p. 100 d'acétate mercurique dans de l'eau acidulée de 2 p. 100 d'acide acétique, on agite avec une baguette de verre afin de dissoudre le résidu — ce qui est très rapide — et l'on introduit le liquide coloré dans un tube à essai de 12 à 15 millimètres de diamètre.

On compare alors la teinte de ce liquide avec celle de liquides colorés étalons préparés, dans des conditions aussi identiques que possible — suivant les techniques précédentes — avec des quantités de caféine de 1, 2, 4, 6, 8, 10 et 12 dixièmes de milligramme dont on appréciera le poids à l'aide d'une solution de cet uréide dans l'acide chlorhydrique dilué, renfermant 20 centigrammes de caféine pure dans 100c.c. de véhicule et dont I goutte (comptée au compte-gouttes normal) représente bien 1 dixième de milligramme de caféine[2].

La coloration grenadine de ces étalons est très stable.

Si, dans cette technique, on remplace l'acétate de mercure par l'acétate de zinc de même titre et également en solution dans l'eau acidulée de la même quantité d'acide acétique, mais en ajoutant à la solution aqueuse du résidu II gouttes d'acétate de zinc et, en plus, I goutte d'acide acétique pur, la coloration obtenue est jaune et se prête aussi, très bien, à une comparaison par coloriscopie.

Enfin, la simple dissolution dans l'eau du résidu rouge orangé peut, à la rigueur, fournir des liquides roses permettant un dosage de la caféine par colorimétrie, mais avec moins d'avantage, toutefois, que lorsqu'on se sert d'acétate de mercure ou de zinc.

Il va sans dire que la teneur en caféine des prises d'essai doit être comprise entre 1 et 12 à 16 dixièmes de milligramme au plus si l'on veut avoir de bons dosages. Mais cette exigence est facilement remplie par une dilution appropriée de la solution chloroformique mère, quelle que soit la teneur de cette solution en produit actif.

[2] On pourrait aussi, pour le même usage, se servir d'une solution chloroformique de caféine, convenablement ajustée.

Über die Bestimmung kleinster Nikotinmengen mittels Trübungsmessung.

Von

R. Hofmann.

Aus dem Laboratorium für analytische Chemie der pharm. Fakultät der Universität Bukarest.

(Eingelangt am 16. März 1935.)

Die Trübungsmessung zur Bestimmung geringer Niederschlagsmengen heranzuziehen, hat zunächst etwas Bestechendes; gelingt doch auf diesem Wege ein mengenmäßiges Erfassen schwacher Niederschläge, ohne diese aus der Lösung absondern zu müssen. Bei näherer Betrachtung jedoch ergibt sich, daß diesen Bestimmungen gewisse Schwierigkeiten anhaften, welche die Genauigkeit der Ergebnisse so stark beeinflussen können, daß Fehler bis zu 100% entstehen.

Die Trübungsmessung zur Bestimmung von Alkaloiden wurde von E. J. Sterkin und J. Helfgat[1] für Chinin, von R. v. Sengbusch[2] für Nikotin in Anwendung gebracht. Die Fehler betragen bei der Chininbestimmung je nach Konzentration 5—12%. Die Nikotinbestimmung nach Sengbusch ist ein Schnellverfahren, das bewußt keine großen Ansprüche auf Genauigkeit stellt. Der Fehler beträgt ungefähr 20%.

Was die Erfassungsgrenze der in dieser Arbeit beschriebenen Methode anlangt, so können Nikotinlösungen (Tabakdestillate) bei einer Konzentration von 1 : 100.000 mit 10% Fehler, solche von 1 : 66.000 mit 2% Fehler bestimmt werden. Bei Benützung eines Mikronephelometers kommt man mit 3×5 ccm Lösung aus, so daß man noch Mengen von 0,15, beziehungsweise 0,23 mg mit den oben ausgewiesenen Fehlern bestimmen kann.

Die Vorteile der nephelometrischen Methode, gegenüber der frü-

[1] Biochem. Ztschr. **207**, 8 (1929).

[2] Der Züchter, **3**, 32 (1931).

her von mir[3] veröffentlichten kolorimetrischen, besteht darin, daß kleinere Mengen erfaßbar sind, wobei aber der Fehler derselbe bleibt, und daß ferner die Bestimmung rascher durchgeführt werden kann, da man das Absetzen des Niederschlages (12 Stunden) nicht abwarten muß. Man ist bei einiger Übung imstande, in einer halben Stunde eine genaue Bestimmung durchzuführen. Einen weiteren Vorteil bietet die Methode insbesondere für forensische Zwecke, da jeder Substanzverlust vermieden ist. Man geht in diesem Falle so vor, daß man an einer beliebigen Alkaloidlösung den Trübungsgrad der zu untersuchenden Lösung feststellt, den Niederschlag absetzen läßt und das Alkaloid identifiziert. Hierauf wird aus dem nunmehr bekannten Alkaloid eine Lösung hergestellt und schließlich auf den im ersten Versuche festgestellten Trübungsgrad eingestellt. Viele Alkaloide liefern mit dem zur Fällung benutzten Reagens (Silikomolybdänsäure) einen charakteristischen Niederschlag. Das in Abb. 1 wiedergegebene Präparat wurde nach 12 Stunden aus 5 ccm einer 0,0015%igen Nikotinlösung (Tabakdestillat) hergestellt. Handelt es sich um Niederschläge, die nicht in charakteristischer Form kristallisieren, so zerlegt man den Niederschlag mit einem entsprechenden Alkali, nimmt mit einem passenden Lösungsmittel auf, verdunstet und benützt das so gereinigte Alkaloid für mikrochemische Reaktionen.

Als Fällungsmittel wurde, wie schon eingangs erwähnt, die Silikomolybdänsäure benutzt. Die Bereitung des Reagens ist aus der früher veröffentlichten Arbeit[3] über kolorimetrische Nikotinbestimmungen zu entnehmen.

Zur Feststellung, ob sich das Reagens zur Bestimmung eignet, wurden folgende Vorversuche angestellt:

Es wurde eine Nikotinlösung aus Reinnikotin von 0,03665% hergestellt und deren Gehalt gewichtsmäßig in 100 ccm bestimmt. Diese Lösung diente als Standardstammlösung. Der Säuregehalt betrug 5% Salzsäure. Es ist wichtig, daß Vergleichs- und Probelösung den gleichen Säuregrad aufweisen. Dieser soll in der Nähe von 0,5% Salzsäure liegen. Man bereitet sich daher einen größeren Vorrat von 5%iger Lösung, den man entsprechend verdünnt.

Die ersten Versuche erstreckten sich darauf, festzustellen, welche

[3] R. Hofmann, Biochem. Ztschr. **260**, 26 (1933).

Nikotinkonzentration sich am besten für die Messungen eignet. Es ergab sich, daß als größte Verdünnung 0,001% in Betracht kommt; Lösungen von 0,01% sind zu konzentriert und wegen des sich rasch absetzenden Niederschlages von ungleicher Teilchengröße unverwendbar. Als geeignetste Konzentration hat sich 0,0015% erwiesen.

Die nächsten Vorversuche bezogen sich auf die Proportionalität zwischen Trübung und Nikotingehalt. Der mittlere Fehler betrug

Abb. 1.

0,8%. Hiebei ist zu bemerken, daß das Auge weniger ermüdet, wenn bei jeder Lichtstärke nur einmal abgelesen wird. Man stellt zum Beispiel die Probelösung auf 10 mm Beleuchtungsöffnung und verändert beobachtend die Beleuchtungsöffnung an der Standardlösung bis zur Schattengleiche. Dann wird auf 15 mm eingestellt, später auf 20 mm. Der ganze Vorgang wird wiederholt. Aus den verschiedenen Ablesungen wird dann der Mittelwert bestimmt. Beobachtet man nämlich gleiche Lichtstärken unmittelbar nacheinander, indem man eine Seite des Nephelometers unverändert läßt,

dann ermüdet das Auge viel rascher und die Ablesungen werden mit jeder neuen Ablesung unzuverlässiger. Bei den in dieser Arbeit veröffentlichten Daten wurde die Beleuchtungsöffnung von 20 mm nicht überschritten.

Was nun den Vergleich zwischen Nikotinlösung und Tabakdestillat anlangt, so war wichtig festzustellen, ob nicht die Anwesenheit von Ammoniumchlorid den Trübungsgrad beeinflußt. Dahingehende Versuche zeigten, daß bei einer Nikotinkonzentration von 0,003665% und einer Ammoniakkonzentration von 0,01% der Fehler 4% beträgt. Dieses abnorme Verhältnis kommt jedoch bei Tabakdestillaten nicht vor. Versuche, die durch Vergleich von zwei Tabakdestillaten mit Ammoniumchloridzusatz zu einer Probe unternommen wurden, zeigten einen maximalen Fehler von 0,5%.

Was die Haltbarkeit der Suspensionen anlangt, so ist es vorteilhaft, gleich alte Niederschläge zu vergleichen. Jedenfalls empfiehlt es sich, möglichst frisch bereitete Systeme zu verwenden, zwischen deren Bereitung nicht mehr als eine halbe Stunde verstrichen ist.

Genaue Bestimmungen sind nur dann möglich, wenn man durch entsprechende Verdünnung der Probelösung gleich stark getrübte Suspensionen herstellt. In Zahlen ausgedrückt, soll der Faktor zwischen den Werten 0,95 und 1,10 liegen.

Arbeitsweise: Der Tabak wurde in der in einer früheren Arbeit[4] veröffentlichten Weise im Dampfstrom destilliert. Von dem Destillate (100 ccm) wurden 25 ccm abpipettiert und zur gewichtsmäßigen Analyse verwendet. Mit dem Destillat wurde vorerst folgende Vorprobe angestellt: 5 Probegläser wurden mit je 5 ccm 0,5%iger Salzsäure beschickt; in das erste Glas wurden 5 ccm des Destillates mittels einer 5 ccm Ablaufpipette gemessen, durch dreimaliges Ansaugen und Ablaufenlassen der Inhalt des Probeglases gemischt und dann 5 ccm des so verdünnten Destillates in das folgende Reagensglas übertragen. Auf diese Weise gelingt es rasch, fünf Verdünnungen herzustellen, die sich, was Nikotinkonzentration anlangt, um je 50% voneinander unterscheiden. Hierauf wird in jedes Glas 1 ccm Silikomolybdän-Reagens gebracht und der

[4] Bul. Cultivărei şi Fermentărei Tutunului Mitteilung 42 (1932), Mitteilungen des Tabakforschungsinstitutes Bukarest. Tabakregie.

Trübungsgrad mit 5 ccm der Vergleichslösung von Nikotin mit 0,0015% Nikotingehalt verglichen. Man wählt nun die Verdünnung, deren Trübung stärker ist als die der Standardlösung und bereitet 100 ccm dieser Verdünnung, indem man eine entsprechende Anzahl von Kubikzentimetern (in unseren Bestimmungen 25 ccm) in ein Becherglas abmißt, einen Tropfen Methylrot zusetzt und genau mit 0,1 n-Salzsäure neutralisiert. Hierauf setzt man 10 ccm Salzsäure 5% hinzu und ergänzt mit Wasser auf 100 ccm.

Dann wird eine Bürette mit dieser Lösung angefüllt; eine andere wird zum Abmessen der 0,5%igen Salzsäure verwendet. Man füllt nun eine Anzahl von trockenen Reagensgläsern in der Weise, daß man steigende Mengen Destillatverdünnung mit der 0,5%igen Salzsäure auf 10 ccm ergänzt. Der Inhalt wird gemischt, dann 2 ccm Reagens hinzugefügt und nephelometrisch verglichen.

Dabei ergab sich beispielsweise folgendes Resultat:

5,0	Destillat	5,0 ccm HCl	Faktor 1,5
4,0	Destillat	6,0 ccm HCl	Faktor 0,82
4,5	Destillat	5,5 ccm HCl	Faktor 1,38
4,2	Destillat	5,8 ccm HCl	Faktor 0,99

Der letzte Faktor wird zur Berechnung verwendet.

Die Rechnung gestaltet sich wie folgt:

Bezeichnen wir mit:

V das Volumen des Destillates in Kubikzentimeter.

f den Faktor der Ablesung (Höhe der Lichtöffnung am Standard, gebrochen durch Höhe an der Probe).

v_1 Volumen des zur Verdünnung entnommenen Destillates in Kubikzentimeter.

v_2 Volumen des aus der Bürette entnommenen verdünnten Destillates in Kubikzentimeter.

F Titer der Standardlösung in g.

E Einwaage,

so berechnet man den Nikotingehalt des Tabakes in Prozenten nach folgender Formel:

$$\% \text{ Nikotin} = \frac{100.000 \, V \, . \, f \, . \, F}{v_1 \, . \, v_2 \, . \, E}$$

Destilliert man immer 100 ccm und stellt man als erste Verdünnung immer eine Konzentration von 25 ccm Destillat auf 100 ccm her, so vereinfacht sich die Formel in folgender Weise:

$$\% \text{ Nikotin} = \frac{400.000\, f \,.\, F}{E \,.\, v_2}$$

In dieser Art wurden die folgenden Beleganalysen durchgeführt.

Zur Kontrolle wurden in je 25 ccm des Destillates das Nikotin in folgender Weise bestimmt:

Das Destillat wurde mit 2,5 ccm 5%iger Salzsäure versetzt und ein Überschuß Silikomolybdänsäure hinzugefügt. Nach 24 Stunden wurde durch ein Mikro-Porzellanfiltertiegel filtriert, mittels 0,5% HCl gewaschen und bei 100° getrocknet. Gewogen wurde auf einer Sartorius-Mikrowaage. Die Zusammensetzung des Salzes ist:

$2\,(C_{10}H_{14}N_2) \,.\, 2\,H_2O \,.\, 12\,MoO_3 \,.\, SiO_2$, daraus der Faktor 0,15095. (lg 0,17885-1)

Tabelle 1.

Standardlösung 0.00001165 gr Nikotin pro 1 ccm. Bereitet aus Rein-Nikotin.

Tabak-Sorte	Einwaage g	Gesamt-Destillat ccm	Gewichtsanalyse			Nephelometrie			
			Für Gewichts-Analyse ccm	Gewicht des N. in mg	Nikotin %	Verdünnung ccm	f	Nikotin %	Fehler %
Meseriaş	0,6319	100	25	18,625	1,780	4,5/10	1,10	1,754	— 1,5
Carpaţi	0,6743	100	25	19,467	1,736	4,3/10	0,98	1,577	— 9,5
Regală	0,8472	100	20	9,380	0,836	6,0/10	0,98	0,889	+ 7,0

Da sich trotz möglichster Angleichung verhältnismäßig große Fehler zeigten, lag der Schluß nahe, daß beim Destillieren Stoffe übergehen, die geeignet sind, die Teilchengröße des Nikotinniederschlages zu beeinflussen, so daß reine Nikotinlösungen und Tabakdestillate verschiedenen Nikotingehalt vortäuschen. Es wurde vorerst an Stoffe gedacht, die oberflächenaktiv sind. Eine diesbezügliche Untersuchung ergab aber, daß verdünnte Nikotinlösung und verdünntes Tabakdestillat gleiche Stalagmometerwerte aufweisen. Es wurde nun zur Untersuchung der Teilchengröße geschritten und

festgestellt, daß zwei Nikotinlösungen von 0,0015% Gehalt, von denen die eine aus Rein-Nikotin, die andere aus Tabakdestillat bereitet ist, folgende durchschnittliche Teilchengröße zeigen:

Nikotin 0,1137 μ
Destillat 0,0963 μ

Zu diesem Zwecke wurden die Teilchen im Ultramikroskop ausgezählt und nach der Formel

$$l = \sqrt[3]{\frac{A}{n \cdot D}}$$

die Kantenlänge berechnet. Da nun die Teilchengröße in Tabakdestillat und Rein-Nikotin verschieden ist, wurde eine Standardlösung aus Tabakdestillat bereitet und die Messung wiederholt.

Tabelle 2.

Standard 0.00001507 gr für 1 ccm Nikotin aus Tabakdestillat bereitet.

Tabak-Sorte	Einwaage	Destillat ccm	Gewichtsmäßig			Trübungsmessung			Fehler %
			Dest. ccm	Niederschlag mg	Nikotin %	Verdünnung 2 aus 25/100	f	Nikotin %	
Mărășești	0,8568	100	25	23,795	1,677	4,2/10	0,99	1,657	— 1,2
Lux	0,7845	100	25	10,285	0,848	9,0/10	0,96	0,828	— 2,3
Regală	0.8472	100	20	9.380	0,836	8,5/10	0,99	0,829	— 0,9
Carpați	0.6743	100	25	19.467	1,736	5,7/10	1,10	1,725	— 0,6
Meseriaș	0.6319	100	25	18.625	1,780	5,0/10	0,95	1,813	+ 1,8

Die Fehler betragen nunmehr — 2%.

An dieser Stelle danke ich Herrn Professor Dr. N. T. Deleanu, dem Leiter des Laboratoriums, für sein freundliches Entgegenkommen bei der Durchführung dieser Arbeit.

Verwendung von Indigocarmin in der Mikromassanalyse.

Von

I. M. Korenman.

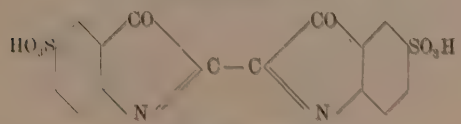
Odessa.

(Eingelangt am 26. März 1935.)

Indigocarminlösungen wurden zuerst von L. Flatow[1] zur Bestimmung solcher oxydierbarer Stoffe verwendet, die sich in karbonatalkalischer Lösung mit Ferricyanid umsetzen, dessen Überschuß mit Indigocarmin titriert werden kann (Bestimmung von Glykose, Harnsäure). Im nachfolgenden berichte ich über eine von mir ausgearbeitete Methode zur Bestimmung von kleinen Mengen Ferricyanid, Permanganat und Eisen mit Indigocarminlösungen von bekanntem Gehalte.

Bei vorsichtiger Oxydation liefern blaue Lösungen von Indigocarmin (I) ein gelbes Produkt, das nach L. Kalb[2] als Disulfo-Dehydroindigo (II) aufzufassen ist.

Indigocarmin (I)



Disulfo-Dehydroindigo (II)

Es entspricht also ein Gramm-Äquivalent Indigocarmin der Hälfte eines Gramm-Moleküls, d. h.

$$\frac{C_{16}H_8N_2O_8S_2Na_2}{2} = 233{,}11 \text{ g}$$

[1] Biochem. Ztschr. **176**, 178 (1926); **194**, 132 (1928).

[2] L. Kalb, B. **42**, 3642 (1909).

Zur Herstellung der 0,01 n-Titerlösung löst man 2,3311 g Natriumsalz des Indigocarmins oder 2,1111 g der freien Säure in Wasser und verdünnt auf 1000 ccm. Eine 0,01 n-Indigocarminlösung ist so intensiv blau gefärbt, daß sie sogar in dünnen Schichten undurchsichtig ist. Wird eine 0,01 n-Lösung oxydiert, so entsteht die entsprechende Menge Disulfo-Dehydroindigo, welche die Lösung so intensiv gelb färbt, daß das Ende der Titration undeutlich wird. Um deutliche Umschlagspunkte zu erhalten, verwende ich in allen Fällen Lösungen, die nicht stärker als 0,001 n sind.

Titerstellung der 0,001 n-Indigocarminlösung nach L. Flatow für Titrationen in sodaalkalischem Medium.

3,292 g chemisch reines Kaliumferricyanid werden in Wasser gelöst und auf 1 l verdünnt. Die auf diese Weise erhaltene 0,01 n-Lösung dient zur täglichen Herstellung frischer 0,001 n-Lösung. Der Titer der 0,01 n-$K_3Fe(CN)_6$-Lösung erfährt, in dunklem Glase aufbewahrt, lange Zeit hindurch keine Veränderungen.

In ein Reagensglas bringt man 2 ccm 0,001 n-$K_3Fe(CN)_6$-Lösung, 1 ccm gesättigter Na_2CO_3-Lösung und titriert aus der Mikrobürette mit 0,001 n-Indigocarmin, bis die Farbe von Gelb in Grünlich umschlägt. Die Veränderung der Färbung macht sich bereits nach Zusatz von e i n e m Tropfen des verdünnten Indigocarmins bemerkbar. Aus dem verbrauchten Volum der Indigocarminlösung kann deren Titer berechnet werden. Von dem verbrauchten Volum der Indigocarminlösung ist jene Menge abzuziehen, die zur Erzeugung einer grünlichen Färbung der zu titrierenden Flüssigkeit erforderlich ist (Indikatorkorrektur). Bei einem Endvolumen von 5 ccm beträgt die Korrektur 0,03 ccm 0,001 n-Lösung.

Titerstellung der 0,001 n-Indigocarminlösung für Titrationen in saurem Medium.

Den Gehalt der Indigocarminlösung bestimme ich durch Titration mit Permanganat in schwefelsaurer Lösung. 2 ccm Indigocarminlösung werden in ein Reagensglas gebracht, mit 1 ccm H_2SO_4 (1 : 5) angesäuert und aus einer Mikrobürette mit 0,001 n-

$KMnO_4$-Lösung titriert, bis die Blaufärbung über Grün in reines Gelb umschlägt.

Die Titerbestimmung mit beiden Verfahren liefert gleiche Resultate:

Titer der Indigocarminlösungen		Differenz
mit $K_3Fe(CN)_6$	mit $KMnO_4$	%
0,0007812 n	0,0007773 n	0,50
0,000749 n	0,000736 n	1,73
0,0003952 n	0,0003979 n	0,72

Neutrale Indigocarminlösungen setzten ihren Titer allmählich herab:

Datum	Indigocarmintiter
9. X. 1934	0,0008968 n
11. X. 1934	0,0008888 n
13. X. 1934	0,0008849 n
14. X. 1934	0,0008621 n

Noch weniger konstant sind die mit Na_2CO_3 alkalisch gemachte Lösungen:

Datum	Indigocarmintiter
15. X. 1934	0,000877 n
16. X. 1934	0,000749 n
17. X. 1934	0,000677 n

Als haltbar erwiesen sich die mit Schwefelsäure schwach angesäuerten Lösungen [5 ccm H_2SO_4 (1 : 5) pro 250 ccm]:

Datum	Indigocarmintiter
17. X. 1934	0,000897 n
21. X. 1934	0,000897 n
26. X. 1934	0,000897 n

In einem Monat nahmen 0,001 n-Indigocarminlösungen im ganzen um 0,052% ab.

L. Flatow empfiehlt schwache Indigocarminlösungen durch Zusatz von 0,3% KF zu stabilisieren. Das Verhalten solcher Lösungen ist aus nachstehender Tabelle ersichtlich:

Datum	Indigocarmintiter
27. X. 1934	0,000784 n
28. X. 1934	0,000781 n
29. X. 1934	0,000751 n
31. X. 1934	0,000735 n
2. XI. 1934	0,000700 n
3. XI. 1934	0,000690 n

Durch diese Beobachtungen wird die stabilisierende Wirkung des Kaliumfluorids nicht bestätigt.

Ferricyanidbestimmung.

2 ccm Ferricyanidlösung und 1 ccm gesättigter Sodalösung werden in ein Probierröhrchen gebracht und mit 0,001—0,0002 n-Indigocarminlösung bis zum Auftreten einer grünlichen Farbe titriert.

1 ccm 0,001 n-Indigocarminlösung entspricht 0,3292 mg $K_3Fe(CN)_6$.

Wie aus den nachstehenden Tabellen ersichtlich ist, ergibt die Ermittelung kleiner $K_3Fe(CN)_6$-Mengen sowohl in reinen Lösungen als auch bei Anwesenheit von Kaliumferrocyanid und anderen Fremdstoffen gute Resultate. Störend wirkt auf die Bestimmung lediglich Kaliumcyanid, in dessen Gegenwart höhere Werte erhalten wurden.

$K_3Fe(CN)_6$-Gehalt in 2ccm-Lösung mg	Ermittelt $K_3Fe(CN)_6$ mg	Differenz %
0,8230	0,8053	2,15
0,6913	0,6847	0,95
0,4938	0,4936	0,04
0,3292	0,3291	0,03
0,2633	0,2616	0,64
0,1646	0,1641	0,30
0,0658	0,0652	0,91
0,0494	0,0509	2,94
0,0329	0,0332	0,91
0,0165	0,0169	2,42

2 ccm-Lösung erhalten		Ermittelt	Differenz
$K_3Fe(CN)_6$ mg	Beimischung	$K_3Fe(CN)_6$ mg	%
0,1646	40 mg $K_4Fe(CN)_6 . 3 H_2O$	0,1683	2,25
0,1646	100 mg $K_4Fe(CN)_6 . 3 H_2O$	0,1668	1,33
0,1317	200 mg $K_4Fe(CN)_6 . 3 H_2O$	0,1316	0,07
0,1975	400 mg $K_4Fe(CN)_6 . 3 H_2O$	0,1931	2,22
0,2449	750 mg NH_4CNS	0,2458	0,36
0,1646	1500 mg NH_4CNS	0,1624	1,34
0,1646	3000 mg NH_4CNS	0,1610	2,18
0,2633	200 mg NaCl	0,2709	2,80
0,1646	300 mg NaCl	0,1660	0,85
0,1317	200 mg KBr	0,1369	3,94
0,2633	300 mg KBr	0,2650	0,64

Permanganatbestimmung.

Der Titer von sehr schwachen Permanganatlösungen läßt sich leicht und schnell mit Indigocarmin einstellen. 2 ccm der gestellten Indigocarminlösung säuert man mit 1 ccm Schwefelsäure (1:5) an und titriert mit der zu untersuchenden Permanganatlösung bis zum Auftreten einer rein gelben Färbung. Um die Exaktheit dieser Bestimmungsweise festzustellen, führte ich parallel auch mikrojodometrische Titrationen von Permanganat aus. Die nachstehende Tabelle zeigt, daß beide Verfahren nahezu übereinstimmende Resultate liefern. Die Titration mit Indigocarmin besitzt den Vorteil, schneller ausführbar und billiger zu sein.

Titer $KMnO_4$-Lösungen		Differenz
mikrojodometrisch titriert	mikroindigometrisch titriert	%
0,008467 n	0,008343 n	1,46
0,003268 n	0,003281 n	0,39
0,001634 n	0,001631 n	0,18
0,0008467 n	0,0008461 n	0,07
0,0004233 n	0,0004278 n	1,06

Etwas weniger exakte, immerhin aber befriedigende Resultate können durch Titration sodaalkalischer Permanganatlösungen erhalten werden.

2 ccm sehr schwacher Permanganatlösung machte ich mit 1 ccm gesättigter Sodalösung alkalisch und titrierte mit Indigocarmin. Dabei geht die Rosafärbung der Lösung zuerst in grün (MnO_4''), dann in gelb und endlich in grünlich über. Die aufgebrauchte Kubikzentimeterzahl der Indigocarminlösung hat man mit $^3/_5$, der Normalität dieser Lösung und mit 18,31 zu multiplizieren, um den Mangangehalt in Mikrogrammen in der zur Verwendung kommenden 2 ccm $KMnO_4$-Lösung zu erhalten.

Mn-Gehalt in 2ccm $KMnO_4$-Lösung γ	Mn mikroindigometrisch gefunden γ	Differenz %
18,60	18,78	0,96
13,95	14,26	2,22
9,30	9,15	1,18
4,65	4,79	3,01
3,72	3,45	7,25

Eisenbestimmung.

Aus einer Arbeit von J. Mika[3] ist bekannt, daß die Exaktheit der mikropermanganatometrischen Bestimmungen von der Größe der Indikatorkorrektur abhängig ist, und zwar vermindert sich die Genauigkeit der Bestimmung mit der Zunahme der Indikatorenkorrektur. Es darf daher a priori angenommen werden, daß die Eisenbestimmung mit sehr schwachen Permanganatlösungen selbst bei Berücksichtigung der Indikatorkorrektur nicht sehr genau ausfallen wird. Kommt 0,001 n-$KMnO_4$ zur Verwendung, so beträgt die Indikatorenkorrektur ca. 0,12 ccm bei einem Endvolum von 5 ccm. Genauere Resultate können erzielt werden, wenn man den $KMnO_4$-Überschuß durch ein bestimmtes Volumen Indigocarmin reduziert und nachträglich mit Permanganat zurücktitriert. Da die Indikatorenkorrektur für Indigocarmin etwa 0,03 ccm der 0,001 n-Lösung pro 5 ccm des Endvolumens beträgt (d. h. um das 4fache kleiner als für $KMnO_4$ ist), so ist anzunehmen, daß dieses Verfahren zur Bestimmung geringer Eisenmengen genauere Resultate liefern kann.

[3] Ztschr. analyt. Chem. 78, 268 (1929).

Die Eisenbestimmung führte ich nach zwei Verfahren aus:

1. Direkte Titrierung mit 0,001 n- und schwächeren $KMnO_4$-Lösungen bis zum Auftreten von Blaßrosafärbung. Von dem zur Titrierung aufgebrauchten Lösungsvolumen wurde das zum Auslösen einer Blaßrosafärbung erforderliche $KMnO_4$-Volum abgezogen.

1 ccm 0,001 n $KMnO_4$-Lösung entspricht 55,84 γ Fe(II).

2. Indirekte Bestimmung. Zur schwachsauren Fe(II)-Lösung wurde eine sehr schwache (0,001 n- und schwächere) $KMnO_4$-Lösung im geringen Überschuß zugesetzt, dann 1—2 ccm 0,001 n-Indigocarmin hinzugefügt und der Überschuß des letzteren mit derselben $KMnO_4$-Lösung bis zum Auftreten rein gelber Farbe zurücktitriert. Der Eisengehalt wurde nach folgendem Schema berechnet:

$[(V_1 + V_2)n - V_3 . n_1] . 55{,}84 = \gamma$ Fe(II) in dem verwendeten Lösungsvolum.

Es bedeutet: V_1 das zugesetzte Volum der $KMnO_4$-Lösung,
V_2 das zur Oxydierung des Indigocarmins aufgebrachte Volum derselben $KMnO_4$-Lösung,
V_3 das Indigocarminvolum,
n die Normalität der $KMnO_4$-Lösung,
n_1 die Normalität der Indigocarminlösung,
55,84 γ-Äquivalent $Fe^{\cdot\cdot}$

Nachstehende Tabelle enthält einige Beispiele von Bestimmungen kleiner Eisenmengen mit beiden Verfahren.

Fe(II)-Gehalt in 2 ccm Lösung γ	Eisen gefunden	
	mikropermanganatometrisch γ	mikroindigometrisch γ
115,36	124,35	108,83
66,19	72,81	66,22
33,09	38,97	32,81
28,84	34,51	25,56
26,47	27,72	24,18
14,42	20,02	13,27
7,21	10,87	5,25

Diese Versuche zeigen, daß die indirekte Bestimmung sehr kleiner Eisenmengen ziemlich exakte Resultate liefert.

Analoge Titrationen wurden von mir auch zur $K_4Fe(CN)_6$-Bestimmung angewandt. Hier lieferte die indirekte Bestimmung des Überschusses von sehr schwachen $KMnO_4$-Lösungen bessere Resultate als direkte Titration mit Permanganat.

Indigocarminbestimmung.

Aus dem Vorstehenden ist ersichtlich, daß Indigocarmin rasch und restlos durch gewisse Oxydationsmittel oxydiert wird. Es muß daher die Ermittlung von Indigocarmin (oder von Indigo nach Auflösung in H_2SO_4) durch Titration mit Permanganat exakte Resultate liefern.

2 ccm Indigocarminlösung wurden in ein Probierröhrchen gebracht, mit 1 ccm Schwefelsäure (1 : 5) angesäuert und mit 0,001 n-$KMnO_4$ titriert bis die Blaufärbung einer reinen Gelbfärbung Platz macht.

1 ccm 0,001 n-$KMnO_4$-Lösung entspricht 0,23311 mg Indigocarmin oder 0,21111 mg Indigodisulfosäure.

Die nachstehende Tabelle zeigt das Ergebnis einiger Titrationen.

Konzentration der Indigocarminlösung in %	
gegeben	gefunden
0,0247	0,0249
0,0206	0,0208
0,0164	0,0165
0,00823	0,00828
0,00412	0,00414

Der durchschnittliche absolute Bestimmungsfehler beträgt 0,00011%, der mittlere relative — 0,6%.

Die Bestimmung von Indigocarmin in Lösungen mit einem größeren Gehalt als 0,025% bietet Schwierigkeiten, da die große Menge von gelben Dehydroindigo das Ende der Titration schwer erkennen läßt.

Cerimetric Titration of small Amounts of Iron by Means of α, α'-Dipyridyl as an Indicator.

By

C. J. van Nieuwenburg and Miss H. B. Blumendal.

Laboratory of Analytical Chemistry, Technical University, Delft

(Eingelangt am 27. März 1935.)

It is well known, that the volumetric determination of small amounts of iron in technical products is one of the most important procedures of applied analysis. On the other hand the accuracy of many of the older methods is generally considered to be very questionable. The wide-spread use of the new titanometric method[1] is there to prove the profound distrust in its predecessors.

Although fully agreeing, that among the existing methods the titanometric titration is by far the best, we are not blind to the fact, that the necessity of a nearly daily standardisation of the dilute $TiCl_3$ solution and the difficulty of storing this liquid out of contact with air presents a serious drawback. It is evident that in this respect an oxydizing standard liquid is preferable. Now N/1000—N/100 solutions of permanganate are no more stable and moreover liable to give bad results when HCl is present, so it was only natural to try a ceric sulphate or a bichromate solution.

With very dilute ferrous and bichromate solutions we found the end-point quite unsharp, even so that a titration became utterly impossible, so we turned to a ceric sulphate solution.

Generally speaking, the worst difficulty of the cerimetric titration is the absence of suitable redox indicators[2], but happily in the special case of iron we have at our disposal the excellent

[1] E. Knecht and E. Hibbert, New Reduction Methods in volumetric Analysis; London 1925.

[2] c. f. E. Brennecke, N. Furman, K. Fayans and R. Lang, Neuere maßanal. Meth. Stuttgart 1935, p. 27 e. s.

α, α'-dipyridyl reagent on ferrous compounds[3]. Indeed a preliminary experiment showed us, that a dilute acid solution of ferrous sulphate with a trace of dipyridyl gave quite a sharp end-point (pink-colourless) when titrated with ceric sulphate.

Moreover we have since last year the excellent silver reductor of G. WALDEN, L. HAMMETT and S. EDMONDS[4] for the reduction of ferric iron to the ferrous state. We think this apparatus a distinct improvement on the older ones (JONES reductor etc.), provided always, that the acid concentration is kept well between the limits of 0,5—1,0 N HCl[5].

An unforeseen difficulty presented itself, when we added some drops of a dilute alcoholic solution of α, α'-dipyridyl to an acid ferrous solution. When the latter solution contains only very small amounts of iron and of dipyridyl — as in our case — no pink colour is obtained in an acid medium. Obviously the coloured complexes are formed too slowly[6]. We found, that this difficulty may be overcome by adding an equal volume of conc. ammonia to the dipyridyl solution. Evidently in that case a sufficient amount of complex compounds is formed by the interaction of the alkaline drops with the acid ferrous solution. Accordingly we prepared our indicator solution as follows:

0,25 gr. α, α'-dipyridyl is dissolved into 50 cc water and 50 cc conc. NH_3 is added afterwards.

Some 5 drops of this solution will do for about 50 cc of the ferrous solution.

In this way we were able to titrate ferrous solutions containing from 0,1—10 mgr Fe in 50 cc N HCl by means of 0,002—0,015 N ceric sulphate in 1 N sulphuric acid solution. The endpoint is quite sharp within one drop, i. e. far better than with a titanous solution. Even when using ceric solutions only 0,001 N the end-point is still satisfactory (about two drops).

---

[3] F. BLAU, Monatsh. Chem. **19**, 647 (1898); F. FEIGL and H. HAMBURG, Ztschr. anal. Chem. **86**, 7 (1931).

[4] Journ. Amer. chem. Soc. **56**, 350 (1934).

[5] It must be borne in mind, that the use of hydrochloric acid is essential!

[6] c. f. F. JAEGER and J. VAN DIJK, Proc. Acad. Sc. Amsterdam, **37**, 333 (1934).

When the ceric solution is guarded against direct sunlight[7] it is quite stable, even in these extreme dilutions.

Our silver reductor consisted of a tube of 20 cm length and 7 mm opening with a small funnel on top and below a stopcock and a capillary tube passing into a small suction flask, connected with a pump to prevent oxydation by air.

The silver sponge must always be kept under 1 N HCl. When it has been in use for some time, it is completely regenerated by inserting a rod of (pure) zinc and leaving it overnight. We found, that one passage of the ferric solution through the silver is quite sufficient for a complete reduction. As a rule our ferric solution had a volume of about 20 cc. It was passed through the reductor and rinsed with N HCl three times with 10 cc each, so that the final volume to be titrated was about 50 cc.

Some of our results are given below:

mgrs Fe calculated	titer Ce^{IV}	mgrs Fe found
9,79	0,0139 N	9,73
9,79	0,0139 N	9,75
9,79	0,0139 N	9,72
4,89	0,0139 N	4,87
4,89	0,0139 N	4,84
0,489	0,00139 N	0,474
0,489	0,00139 N	0,475

It will be observed, that the results obtained are always slightly under those calculated, and the more so as the amount of iron decreases. We are of opinion, that this is a nearly inevitable error due to the oxydation by air, when we remember, that 50 cc of our liquid can contain 0,42 mgr dissolved oxygen, able to transform 3 mgr ferrous iron into the ferric state.

So if we want to use the method for quantities below ½ mgr of iron, it is advisable to work in a smaller volume. The reductor and the burette can be built to meet the requisites of carrying out the titration on a still smaller scale. In fact we made some determinations of 0,1—0,3 mgr Fe in a liquid volume of 5 cc with a reductor of 10 cm length and 0,4 cm opening, a burette of 5 cc

[7] c. f. E. BRENNECKE, c. s. loc. cit. p. 27.

and 0,00139 N ceric solution. We found 0,125—0,126—0,249—0,251 mgr Fe in stead of 0,122 and 0,245 calculated. The slightly high results are probably due to the fact, that the indicator is not altogether free from oxydable impurities. Indeed we got still higher results when using a sample of α, α'-dipyridyl which was coloured slightly brown.

On the whole we think, that our results compare favourably with those of titanometric and similar older procedures under equally dilute conditions.

We found it undesirable to use a sulphuric acid solution of ferrous iron. The colour of the pyridylcomplexes is far better developped in hydrochloric acid. In 4 N H_2SO_4 no colour is obtained at all, unless large quantities of the expensive indicator are used. On the other hand it is not advisable to go below 0,5 N HCl, because then the reduction by means of silver tends to become incomplete.

Eine massanalytische Bestimmung des Rest-Stickstoffes ohne Destillation in 0,04—0,05 ccm Blut (Serum, Plasma).

Von

F. Rappaport und R. Pistiner.

Aus dem Institut für allgemeine und experimentelle Pathologie der Universität und dem S. Canning-Childs-Spital und Forschungsinstitut in Wien.

(Eingelangt am 3. April 1935).

In Fortführung der in unseren Instituten durchgeführten blutchemischen Untersuchungen an Kleintieren (Meerschweinchen) ergab sich auch die Notwendigkeit, den Rest-N und dessen wichtigste Fraktion, den Harnstoff, zu bestimmen.

Im folgenden teilen wir eine Methode mit, die — in Anlehnung an die von Rappaport seinerzeit ausgearbeitete Mikromethode zur Bestimmung des Rest-N in 0,2 ccm Blut oder Serum — gestattet, den Rest-N in 0,05 ccm Vollblut oder Serum mit großer Genauigkeit zu bestimmen.

Prinzip der Methode: Das Blut wird im sauren Milieu mit Phosphormolybdänsäure enteiweißt und das eiweißfreie Filtrat nach Zusatz von Schwefelsäure verascht, wobei das zur Enteiweißung verwendete Molybdat als Katalysator wirkt. Der Veraschungsrückstand wird — nach komplexer Bindung der Phosphormolybdänsäure durch Natriumfluorid — neutralisiert und die Lösung auf eine gestellte Hypobromitlösung einwirken gelassen. Hiebei wird Ammoniak zu elementarem Stickstoff oxydiert und es kann dann der Überschuß an Hypobromit jodometrisch ermittelt werden.

Reagenzien[1]:

1. Zur Enteiweißung:
   a) Verdünnte Schwefelsäure: 0,1 ccm konz. Schwefelsäure auf 100 ccm dest. Wasser.

[1] Bei der Durchführung dieser Methode muß strengstens auf Verwendung analysenreiner Präparate geachtet werden.

b) Phosphormolybdänsäure: 5 g wasserfreies Natriumsulfat und 8,3 g PMS werden in etwa 200 ccm Wasser gelöst, 20 ccm etwa 5 n-Natronlauge zugesetzt und ½ Stunde über freier Flamme gekocht. Nach dem Erkalten fügt man 10,6 ccm konz. Schwefelsäure zu und füllt auf 1000 ccm auf.

2. Zur Veraschung:

25 Vol.%ige Schwefelsäure.

3. Zur Neutralisation:

a) 27%ige Natronlauge, hergestellt aus reinster Natronlauge p. a.

b) 15 mg Methylrot (Kahlbaum) werden in 10 ccm 1 n-NaOH gelöst und mit Wasser auf 1000 ccm aufgefüllt.

c) Gesättigte Natriumfluoridlösung.
Eine gebrauchsfertige Lösung wird hergestellt durch Mischung von 3 Teilen der Lösung a mit einem halben Teil der Lösung b und 1,5 Teilen der Lösung c. Diese Mischung ist unbegrenzt haltbar.

4. Zur Titration:

a) Pufferlösung: 84,5 g Borsäure und 14,6 g Natronlauge p. a. werden in etwa 800 ccm Wasser gelöst, zum Vertreiben des Ammoniaks 30 Minuten gekocht und nach dem Erkalten auf 1000 ccm aufgefüllt.

b) Bromlösung: 20 g Kaliumbromid werden in einem Liter-Meßkolben in 100 ccm 1 n-Schwefelsäure gelöst, dann werden 8 g Brom (2,5 ccm) zugesetzt, bis zur Lösung geschüttelt und mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt. In einer dunklen Flasche kühl aufbewahrt, ist die Lösung lange Zeit haltbar. Vor dem Gebrauch wird zu 4—5 ccm Bromlösung (b) solange tropfenweise Natronlauge zugesetzt, bis Farbumschlag von braun in zitronengelb erfolgt. Nach Zusatz von 10 ccm Boratpuffer (a) wird mit Wasser auf 100 ccm aufgefüllt. Dieses Reagens ist jedesmal frisch zu bereiten.

c) Kaliumjodid (jodatfrei).

d) Rauchende Salzsäure wird zu gleichen Teilen mit Wasser verdünnt.

e) 0,25%ige Stärkelösung.

f) 0,0025 n-Natriumthiosulfatlösung (bei Analyse in 0,04 ccm Blut wird eine 0,002 n-Thiosulfatlösung verwendet: 25 ccm (20 ccm) 0,1 n-Natriumthiosulfat wird nach Zusatz von 10 ccm 1 n-Natronlauge auf 1000 ccm aufgefüllt. Dieses Reagens ist durch 3—4 Wochen titerfest.

Die verwendeten Glasgeräte müssen vorerst mit einer alkalischen Bromlösung (zur Entfernung aller Ammonsalzspuren) gewaschen und dann unter fließendem Wasser gut gespült und im Trockenschrank getrocknet werden. Die trockenen Glasgeräte werden in einem Exsikkator aufbewahrt.

Die Flaschen, in denen die Reagenzien — besonders die sauren — aufbewahrt werden, müssen mit doppeltem Verschluß versehen sein.

Arbeitsgang:

Die benötigte Anzahl von kleinen Röhrchen (Wassermann-Röhrchen), vermehrt um 2—3 für Blindwerte, werden mit je 3 ccm Schwefelsäure (1 a) beschickt. Mit einer Kapillarpipette werden 0,05 oder 0,04 ccm Blut (Serum) abgemessen und in die Schwefelsäure ausgeblasen. Die Pipette wird durch 2—3maliges Aufziehen und Ausblasen der Schwefelsäure nachgewaschen. Dann setzt man je 1 ccm Phosphormolybdänsäure (1 b) zu, mischt gut durch und stellt alle Proben für 5 Minuten in ein auf 60° erwärmtes Wasserbad. Nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur wird durch ein kleines Filter (Schleicher & Schüll 595 = 5 cm) filtriert. 3 ccm Filtrat werden in ein Veraschungskölbchen (Volumen der Kugel = 10 ccm) überführt und nach Zusatz von 0,5 ccm Schwefelsäure (2), sowie von zwei Glaskügelchen zur Verhinderung des Siedeverzuges wird über einem Mikrobrenner verascht. Die Veraschung ist beendet, wenn keine Schwefelsäuredämpfe mehr aufsteigen und der Rückstand nach dem Erkalten farblos bleibt.

Der kalte Veraschungsrückstand wird mit wenig absolut ammoniakfreiem Wasser verdünnt und unter Wasserkühlung[1] 1 ccm

[1] Vgl. F. Rappaport, Mikrochemie des Blutes. (Verlag Emil Haim & Co., Wien und Leipzig, 1935.) S. 90.

Indikator-Natronlauge (3) zugesetzt. Mit einer Kapillare wird tropfenweise Natronlauge (3 a) bis zum Umschlag von rot ins gelbliche zugesetzt. Dann wird das Neutralisationsgemisch unter Nachwaschen mit etwas Wasser quantitativ in ein HAGEDORN-JENSEN-Kölbchen überführt, die mit je 5 ccm Hypobromit-Puffer-Mischung (4 a, b) beschickt sind. Die Proben werden nach Zusatz von einigen Körnchen Kaliumjodid (4 c) und 3 ccm Salzsäure (4 d) der Reihe nach aus einer PREGL'schen Halbmikrobürette bis strohfarben und nach Zutropfen von etwas Stärkelösung (4 e) auf farblos titriert.

Tabelle.

Material	Gefundene Rest-N-Mengen bei Bestimmung in		
	0.05 ccm	0.04 ccm	0.2 ccm
Serum	23.32 mg%		22.70 mg%
	33.21 „		33.58 „
	26.60 „		26.90 „
	36.30 „		38.20 „
	236.20 „		217.70 „
	18.61 „		19.59 „
	24.63 „		25.19 „
	26.19 „		29.23 „
	139.32 „		139.95 „
	23.94 „		25.73 „
	21.77 „		22.06 „
	33.83 „		33.48 „
		34.95 mg%	31.41 „
		19.96 „	20.52 „
Oxalatblut	37.32 mg%		36.07 mg%
	25.50 „		23.32 „
Natives Blut	39.49 mg%		41.05 mg%
	37.09 „		37.32 „
	37.32 „		34.21 „

Berechnung:

1 ccm 0,0025 n-Thiosulfat entspricht 11,66 mg N; 1 ccm 0,002 n-Thiosulfat entspricht 9,33 mg N.

Thiosulfatverbrauch des Leerwertes weniger dem des Vollwertes mal 31,51 ergibt den Rest-N in mg% bei Analyse in 0,05 ccm, bzw. mal 31,47 bei Analyse in 0,04 ccm.[3]

Zur Prüfung der Exaktheit wurde in 0,2 und gleichzeitig nach der oben beschriebenen Methode in 0,05 und in 0,04 ccm Blut oder Serum der Rest-N-Gehalt untersucht. Wie die Tabelle zeigt, stehen die nach beiden Methoden ermittelten Werte in guter Übereinstimmung.

[3] Betr. Errechnung dieses Faktors vgl. F. Rappaport, Mikrochemie des Blutes (Verlag E. Haim & Co., Wien und Leipzig, 1935).

Über einige Reaktionen, die für Germaniumsäure und Borsäure gemeinsam sind.

Von

N. S. Poluektoff.

Aus dem Ukrainischen Chemisch-wissenschaftlichen Forschungsinstitut in Odessa.

(Eingelangt am 8. April 1935.)

Die Germaniumsäure besitzt analog wie die Borsäure die Fähigkeit zur Bildung komplexer Verbindungen mit mehrwertigen Alkoholen, wie Mannit, Glyzerin und Glukose[1]. Darauf ist auch die Tatsache zurückzuführen, daß die Löslichkeit von Germaniumdioxyds in Anwesenheit der genannten Verbindungen zunimmt. Die solcherart entstehenden komplexen Verbindungen besitzen die Eigenschaften starker einbasischer Säuren und bieten daher die Möglichkeit einer alkalimetrischen oder jodometrischen Bestimmung der Germaniumsäure[2].

F. Hahn hat eine empfindliche Reaktion der Borsäure auf die Erhöhung der saueren Eigenschaften der letzteren durch Zugabe von Mannit oder Glyzerin gegründet[3]. Wenn man nämlich isoalkalische Lösungen von Glyzerin (oder eines anderen mehrwertigen Alkohols) und Borsäure miteinander zusammenbringt, so wird das p_H der Mischung infolge der Bildung starker komplexer Säuren verkleinert und dies kann durch die Farbenveränderung entsprechender Indikatoren konstatiert werden.

Es war daher zu erwarten, daß die von Hahn für die Borsäure vorgeschlagene Reaktion auch für die Germaniumsäure charakteristisch sein müsse. Ich habe versucht, diese Reaktion in Form eines Tüpfelnachweises auszuführen, indem ich einen Tropfen der schwachsauren Lösung von Natriumgermanat mit einem Tropfen Phenolphthaleinlösung vermischte und hierauf tropfenweise 0,01 n-Natronlauge bis Rosafärbung zusetzte. Wird nun ein wenig Mannit zugefügt, so verschwindet die Färbung oder sie wird schwächer,

[1] M. A. Tchakirian, Compt. rend. **187**, 229 (1928).

[2] M. A. Tchakirian, l. c.

[3] Ztschr. analyt. Chem. **98**, 283 (1934).

je nach der Menge des vorhandenen Germaniums. Auf diese Weise lassen sich 2,5 γ Germanium in 0,05 ccm nachweisen (Grenzkonzentration 1:20.000).

Die auf diese Weise bewiesene Analogie zwischen Germaniumsäure und Borsäure machen es wahrscheinlich, daß Germanium auch in den Reaktionen mit anderen Oxydverbindungen ähnlich dem Bor sich verhalten könne. Von F. Feigl und P. Krumholz[4] ist für den Nachweis von Borsäure deren Umsetzung mit Oxyanthrachinonen — am empfindlichsten reagiert das 1-, 2-, 5-, 8-Tetraoxyanthrachinon (Chinalizarin) — vorgeschlagen worden. Die intensiv gefärbten Lösungen der Oxyanthrachinone in konzentrierter Schwefelsäure erfahren durch Borsäure charakteristische Umfärbungen, die nach der Ansicht dieser Forscher auf die Bildung innerkomplexer Borsäureester zurückzuführen sind.

Meine Versuche zeigten, daß sowohl Germaniumdioxyd wie auch Salze der Germaniumsäure mit einer Lösung von Chinalizarin in konzentrierter Schwefelsäure in eine Reaktion treten, die mit der charakteristischen Änderung der rosavioletten Farbe in eine blaue begleitet ist. Zur Ausführung des Nachweises wird ein Tropfen der alkalischen oder sauren Probelösung (die frei von Chloriden und Bromiden sein muß, um eine Verflüchtigung des Germaniums zu vermeiden) in einem Porzellanschälchen zur Trockene gedampft, mit 2—3 Tropfen 0,01%iger Chinalizarinlösung in konzentrierter Schwefelsäure versetzt und schwach erwärmt. Bei Anwesenheit von Germanium geht die rosaviolette Farbe in eine blaue über. Die Empfindlichkeit dieser Reaktion ist leider nicht groß; die Erfassungsgrenze beträgt nur 5 γ Germanium, was einer Grenzkonzentration 1 : 10.000 entspricht. Fluoride sind durch Abdampfen mit konzentrierter Schwefelsäure zu entfernen.

Der neuerdings von A. S. Komarovsky und N. S. Poluektoff[5] als Borsäurereagens vorgeschlagene Farbstoff p-Nitrobenzol-azo-chromotropsäure reagiert in konz. Schwefelsäure gleichfalls mit Germaniumsäure. In diesem Falle ist aber die Umfärbung nicht scharf und die Empfindlichkeit ist noch kleiner, als die mit Chinalizarin.

---

[4] Mikrochemie, Pregl-Festschrift 77 (1929); nach Fr. Feigl, Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen, II. Aufl., S. 331 (1935).

[5] Mikrochemie **14, 317 (1933/34).**

Kristallfällungen durch Aussalzung.

(2. Mitteilung.)[1]

Von

L. Rosenthaler,

Bern.

(Eingelangt am 1. April 1935.)

α-Naphthol. Aus der Lösung 1 : 2000 fällt Ammonsulfat Stäbchen, die manchmal verzweigt sind und lange, verzweigte und gesägte Platten. Natriumnitrat gibt Stäbchen und Prismen; ähnlich Natriumchlorid. Ammonsulfat und Natriumchlorid versagen schon in Lösung 1 : 2500, für Natriumnitrat liegt die Gr.-K. bei etwa 1:4000.

β-Naphthol. Aus der Lösung 1 : 2000 fällen Ammonsulfat, Natriumsulfat, Kalium- und Natriumchlorid, sowie Natriumnitrat hauptsächlich Stäbchen, z. T. neben undeutlich geformten Ausscheidungen. Gr.-K. für Ammonsulfat 1 : 7500—1 : 10.000, für Natriumchlorid und Natriumnitrat 1:3000—4000, für Natriumsulfat und Kaliumchlorid 1:2500—3000.

Resorzin. Gibt selbst in 10%iger Lösung keine Fällungen.

Hydrochinon. Aus 5%iger Lösung fällt Ammonsulfat Büschel langer Stäbe neben kleineren Kristallen, Natriumsulfat Doppelpyramiden, Tafeln, kleine Prismen, Kaliumchlorid große Stäbe, vielfach in Büscheln, Natriumchlorid skelettartige Gebilde, Natriumnitrat Prismen, Doppelpyramiden u. a. Mit der 2½%igen Lösung geben nur noch Natriumchlorid und Natriumnitrat Fällungen, mit der 1%igen Lösung auch diese nicht mehr.

Pyrogallol. Gibt selbst in 10%iger Lösung keine Fällungen.

Veronal. Aus der 1%igen Lösung fällen Ammonchlorid, Ammonsulfat, Kaliumsulfat, Natriumsulfat Prismen mit schiefen

[1] Vorhergehende Mitteilung s. diese Ztschr. **16**, 37 (1934).

Endflächen neben zugespitzten Sechsecken; mit Kalium- und Natriumchlorid wurden Prismen und Stäbe beobachtet, mit Natriumnitrat Stäbe, Rauten, Sechsecke. Gr.-K. für Ammonsulfat 1:1500—2000, für Natriumchlorid und Natriumsulfat 1:200—300, für die anderen 1:100—200.

Veronal-Natrium. Gibt in 1%iger Lösung eine Fällung (Stäbe, Prismen, Rauten) nur mit Ammonsulfat. Gr.-K. 1 : 1000 bis 1:1500.

Luminal. Die gesättigte Lösung gibt mit Ammonsulfat und Natriumsulfat feine Nadeln, meist in Sternen. Natriumsulfat versagt schon in Lösung 1:1000; Ammonsulfat erzeugt in Lösung 1:1500 noch einige Körnchen.

Luminal-Natrium. Aus der 1%igen Lösung fallen durch Ammonchlorid sofort Stäbe oder Rosetten mit einem Kern feiner Nadeln und einem Rande feiner Fäden, die später wieder verschwinden können; mit Ammonsulfat entstehen manchmal sofort Stäbe, manchmal erst Körnchen und dann lange schmale Stäbe mit schiefer Endfläche. Ammonnitrat erzeugt neben Stäben sechseckige Prismen. Gr.-K. für Ammonsulfat 1 : 4000 (noch einige Körnchen), für Ammonchlorid 1:200—300, für Ammonnitrat 1:100—200.

Chloramin. Aus 1%iger Lösung fällen Ammonchlorid, Ammonsulfat und Ammonnitrat hauptsächlich unregelmäßige Platten, Natriumchlorid Nadeln z. T. in Sternen u. dgl.

Gr.-K. für Ammonsulfat 1:500 (noch einige Fädchen), Ammonchlorid 1:200—250, Ammonnitrat und Natriumchlorid 1:100—200.

m-Phenylendiamin-hydrochlorid gibt in 1%iger Lösung keine Fällungen mit den immer verwendeten Salzen.

1-, 2-, 5-Toluylendiamin-hydrochlorid. Aus 1%iger Lösung fällen nur Ammonsulfat und Natriumsulfat Täfelchen mit meist unregelmäßigem Umriß, aus 0,5%iger Lösung nicht mehr.

p-Phenylendiamin. Aus der 1%igen Lösung (in N/10-Salzsäure) fällen nur Ammonsulfat und Natriumsulfat schmale lange Stäbe und Nadeln. Gr.-K. für Ammonsulfat 1 : 200—300, für Natriumsulfat 1:100—200.

p-Aminodiphenylamin (1%ige Lösung in N/10-Salzsäure).

Ammonsulfat: Haufenwerk verzweigter Stäbchen und Fäden.

Kaliumsulfat: Fäden und Stäbchen in größeren verzweigten Büscheln.

Natriumsulfat: Ähnlich Ammonsulfat.

Ammonium-, Kalium- und Natriumchlorid: Feine Nadeln, z. T. in Garben und Büscheln.

Ammonium-, Kalium- und Natriumnitrat: Stäbe, Spieße, Tafeln, in mancherlei Aggregaten.

Gr.-K. für Ammonsulfat 1 : 5000 (amorph), für Natriumsulfat und Natriumnitrat 1 : 4000—5000, für Natriumchlorid 1 : 3000 bis 4000, für Kaliumsulfat 1 : 1000—1500, für Kaliumchlorid und Ammonnitrat 1 : 500—1000, für Ammonchlorid und Kaliumnitrat 1 : 250—500.

1-, 2-, 5-p-Diaminoanisol (1%ige Lösung in N/10-Salzsäure).

Ammonsulfat: Nädelchen, z. T. in Büscheln.

Natriumsulfat: Nadeln.

Die Fällungen treten in 0,5%iger Lösung nicht mehr ein.

SUR LE MICRO-DOSAGE DU ZINC AU MOYEN DE L'ACIDE ANTHRANILIQUE.

De

CH. CIMERMAN et P. WENGER.

Laboratoire d'analyse microchimique de l'Université de Genève.

(Eingelangt am 13. Mai 1935.)

L'acide anthranilique donne avec le cation zinc, en milieu neutre ou faiblement acétique, un précipité blanc cristallin dont la formule est $Zn(C_7H_6O_2N)_2$. H. FUNK et M. DITT[2] ont montré que la précipitation est quantitative et ils ont établi une macro-méthode de dosage de cet élément.

Après une étude des différents facteurs qui jouent un rôle dans ce dosage, soit:

1. la quantité de zinc,
2. le volume,
3. le p_H,
4. la concentration et la quantité de réactif,
5. le liquide de lavage,
6. la température et la durée de séchage,

nous avons établi une micro-méthode gravimétrique rapide et précise, en employant deux techniques microchimiques: 1. celle de PREGL au moyen de tube filtrant (Filterröhrchen)[3], 2. celle d'EMICH au moyen de baguette microfiltrante (Filterstäbchen)[4].

---

[1] Communication a été faite de cette méthode à la séance du 16. Mai 1935 de la Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève.

[2] Ztschr. analyt. Chem. **91**, 332 (1933).

[3] F. PREGL, Die quantitative organische Mikroanalyse, 3ème édit., 136 (1930).

[4] F. EMICH, Lehrbuch der Mikrochemie, 2ème édit., 84 (1926).

Préparation du réactif.

On dissout l'acide anthranilique pur, pro analysi, dans la soude caustique N/1 sans excès. (Pour 1 gr. d'acide anthranilique on emploie à peu près 7 cm³ de soude caustique N/1). Après avoir dilué avec de l'eau distillée, on filtre, et on ramène au moyen de l'acide acétique dilué le p_H à 5,5—6,5. On complète le volume avec de l'eau distillée pour avoir une solution à 1%. Le p_H du réactif est vérifié sur une partie aliquote au moyen de l'indicateur universel de MERCK. Le réactif qui doit être presque incolore est conservé dans un flacon de verre opaque à l'abri de la lumière.

I. *Mode opératoire avec la technique de Pregl.*

A une solution de 5 cm³, neutre ou légèrement acétique (p_H 5,5—7)[5] contenant 1—3 mgr. de cation zinc, on ajoute goutte à goutte, une solution fraîchement préparée d'anthranilate de sodium à 1%, en employant un excès de 0,33 cm³. Cette opération s'effectue dans une éprouvette de verre Iéna dont les dimensions sont les suivantes: hauteur 10 cm., diamètre 17 mm. On agite et on laisse déposer 15 minutes. On filtre au moyen du tube filtrant de SCHOTT (Iéna) N 154 G 1 garni d'amiante[6], en aspirant doucement avec la trompe. On lave une fois avec 1—2 cm³ d'une solution d'anthranilate de sodium à 0,1% et ensuite 5—6 fois avec l'alcool, en employant chaque fois 1 cm³. Pour enlever le précipité adhérent aux parois du tube, on se sert d'une plume de bécasse collée à l'extrémité d'un tube capillaire[7]. Lorsque tout le précipité est sur le filtre on enlève le siphon, on lave encore le précipité 4—5 fois avec l'alcool. On emploie en tout pour le lavage 10 cm³ d'alcool. On essuie extérieurement le tube filtrant, puis on le relie à une trompe, on adapte à son embouchure un petit tube contenant de l'ouate et on le place dans le bloc pour dessiccation (Regene-

---

[5] D'après H. GOTO, Journ. chem. Soc. Japan **55**, 1156 (1934); cf. Ch. Abstracts **29**, 1029 (1935) on obtient une précipitation complète du zinc à partir du p_H 4, 72.

[6] F. PREGL, Loc. cit. 140.

[7] F. PREGL, Loc. cit. 158.

rierungsblock)[8]. On sèche à 110°—115° pendant 10 minutes la partie avec le précipité et pendant 5 minutes la tige du tube en aspirant doucement avec la trompe. La dessiccation terminée, on enlève le tube contenant l'ouate, on essuie le tube filtrant avec une flanelle humide et deux peaux de chamois, comme d'habitude, on laisse déposer 15 minutes sur un support à côté de la balance, 5 minutes sur les crochets de la balance et on pèse à la 20me minute.

II. *Mode opératoire avec la technique d'Emich.*

La solution de 2 cm³, neutre ou légèrement acétique (p_H 5,5—7) contenant 1—3 mgr. de cation zinc est introduite dans un micro-becher de verre Iéna dont les dimensions sont: hauteur 55 mm, diamètre 18 mm. On ajoute goutte à goutte, une solution fraîchement préparée d'anthranilate de sodium à 1%, en employant un excès de 0,3 cm³, on agite et on laisse déposer 15 minutes. On filtre au moyen de la baguette micro-filtrante en porcelaine[9] en aspirant doucement avec la trompe. On lave une fois avec 1—2 cm³ d'une solution d'anthranilate de sodium à 0,1% et 5 fois avec l'alcool, en employant chaque fois 1 cm³. On sèche le becher avec la baguette dans l'étuve de Benedetti-Pichler[10] à 110—115° pendant 15 minutes. Après refroidissement, on essuie le becher avec une flanelle humide et deux peaux de chamois, on laisse reposer sur un bloc de nickel pendant 15 minutes à côté de la balance, 5 minutes sur le plateau de la balance et on pèse à la 20me minute.

Voici à titre de renseignements, quelques résultats tirés des nombreuses analyses faites au moyen des deux techniques décrites:

---

[8] F. Pregl, Loc. cit. 76.

[9] F. Emich, Mikrochemisches Praktikum 65 (1931).

[10] A. A. Benedetti-Pichler, Mikrochemie, Pregl-Festschrift 6 (1929); F. Emich, Mikrochemisches Praktikum 66 (1931).

I. Technique de Pregl.

Essai Nr.	Cm³ de sol. titrée de zinc	Quantité de zinc théorique en mgr.	Poids du précipité obtenu en mgr.	Quantité de zinc trouvé en mgr.	Différence en mgr.
1	0,5	1,009	5,224	1,012	+ 0,003
2	0,5	1,009	5,218	1,011	+ 0,002
3	0,5	1,009	5,228	1,013	+ 0,004
4	1	2,018	10,435	2,021	+ 0,003
5	1	2,018	10,414	2,017	— 0,001
6	1	2,018	10,420	2,018	
7	1,5	3,027	15,648	3,031	+ 0,004
8	1,5	3,027	15,642	3,030	+ 0,003
9	1,5	3,027	15,621	3,026	— 0,001
		II. Technique d'Emich.			
1	0,5	1,009	5,225	1,012	+ 0,003
2	0,5	1,009	5,220	1,011	+ 0,002
3	0,5	1,009	5,214	1,010	+ 0,001
4	1	2,018	10,410	2,016	— 0,002
5	1	2,018	10,419	2,018	
6	1	2,018	10,424	2,019	+ 0,001
7	1,5	3,027	15,638	3,029	+ 0,002
8	1,5	3,027	15,646	3,031	+ 0,004
9	1,5	3,027	15,621	3,026	— 0,001

Comme l'indique ce tableau, les résultats sont très concordants et ne s'écartent de la théorie que de ± 0,3% au maximum (erreur relative).

Nous avons indiqué dans la description du mode opératoire, l'emploi d'un excès de réactif de 0,33 resp. 0,3 cm³. En effet, en travaillant avec un excès de réactif supérieur à ces chiffres et pouvant aller jusqu'au triple de la quantité de réactif nécessaire, on obtient des résultats trop forts de l'ordre de 1%. Pour fixer l'excès exact de réactif (0,33 resp. 0,3 cm³), il faut donc procéder à un essai préliminaire. On emploie par exemple une quantité de réactif double de celle qui donne la précipitation complète, et on procède à l'analyse comme ci-dessus. De la quantité de zinc trouvée, on déduit 1% et on calcule alors la quantité exacte de réactif à employer pour l'essai définitif.

A titre de renseignements, nous donnons ci-dessous un exemple numérique:

Volume: 2 cm^3.

Quantité de réactif ajoutée: 2 cm^3.

Poids du précipité obtenu: 10,522 mgr.

Par multiplication du poids obtenu par le facteur 0,1937, on obtient la quantité de zinc

$$10{,}522 \text{ mgr.} \times 0{,}1937 = 2{,}038 \text{ mgr.}$$

Quantité de zinc calculée-1% : 2,038 mgr.—0,020 mgr. = 2,018 mgr. La quantité théorique d'anthranilate de sodium à 1% pour 1 mgr. de zinc est de 0,46 cm^3.

La quantité théorique pour 2,018 mgr. = 0,46 cm^3 × 2,018 = = 0,93 cm^3 en forçant la deuxième décimale. La quantité de réactif à ajouter pour l'essai définitif sera: 0,93 cm^3 + 0,3 cm^3 = = 1,23 cm^3.

Nettoyage des filtres. Pour nettoyer les filtres, en dissout le précipité avec l'acide chlorhydrique, on lave avec l'eau et l'alcool, et on sèche comme pour l'analyse.

Les dosages pour l'établissement de cette méthode ont été faits avec une solution de sulfate de zinc ($ZnSO_4 . 7 H_2O$) puriss. de MERCK, dont le titre a été établi par la méthode classique au pyrophosphate de zinc[11].

Titre de la solution: 2,018 mgr./cm^3.

---

[11] F. P. TREADWELL, Analyse quantitative 4ème édit. franc. 134 (1925).

Eine Methode zur elektrometrischen Bestimmung von Brom in Anwesenheit grosser Mengen von Chlor.

Von

G. E. Vladimirov und J. A. Epstein.

Aus der Abteilung für allgemeine Physiologie des Institutes für experim. Medizin der UdSSR., Leningrad. Vorstand: Prof. K. M. Bykov.

(Eingelangt am 18. März 1935.)

Die quantitative Bestimmung von Brom im biologischen Material bietet vor allem deshalb große Schwierigkeiten, weil normalerweise in den Geweben und Gewebsflüssigkeiten neben geringen und zuweilen geringsten Mengen von Bromiden beträchtliche Mengen von Chloriden vorhanden sind. In solchen Fällen ist die quantitative Trennung des Broms mit großen Schwierigkeiten verbunden. Das steigende Interesse für die physiologische Bedeutung von Bromverbindungen im lebenden Organismus hatte zur Folge, daß neuerdings zahlreiche Arbeiten zur Bestimmung von Brom in Anwesenheit von Chlor erschienen sind (H. Zondek und A. Bier, H. Bernhard und H. Ucko[1], W. Roman und L. Pincussen[2], F. Hartner[3], K. O. Moller, E. D. Yates, A. Stoll und B. Brenken[4] u. a. m.), aus denen hervorgeht, wie wenig befriedigend noch immer die quantitative Brombestimmung im biologischen Material ist. Einige Autoren (H. Fleischhacker und G. Scheiderer[5], F. L. Hahn[6]) haben die von L. Pincussen und W. Roman angewendeten Bestimmungsmethoden einer scharfen Kritik unterworfen und auf Grund derselben die Annahme

[1] Biochem. Ztschr. **155**, 174 (1925).
[2] Biochem. Ztschr. **207**, 416 (1929).
[3] Ztschr. physiol. Chem. **214**, 179 (1933).
[4] Biochem. Ztschr. **268**, 229 (1934).
[5] Kli. Wo. **11**, 1550 (1932).
[6] Kli. Wo. **12**, 390 (1933).

H. Zondeks über Veränderungen des Bromgehaltes im Gehirn bei den verschiedensten Geistesstörungen in Frage gestellt. Eine von G. A. Dimitriev in unserem Laboratorium vorgenommene Nachprüfung einiger der geläufigsten Bestimmungsmethoden des Broms erwies, daß dieselben ziemlich kompliziert sind und bei kleinen Mengen von Brom an Genauigkeit zu wünschen übrig lassen. Wir haben der Ausarbeitung einer neuen Methode der quantitativen Brombestimmung in biologischen Substraten die elektrometrische Titration zugrunde gelegt, die bei reinen Halogengemischen exakte Werte liefert, wenn Brom und Chlor in beinahe gleichen Konzentrationsverhältnissen sich befinden. Sobald aber die Bromkonzentration hundert- oder tausendmal kleiner als die des Chlors wird, versagt auch die elektrometrische Titration. Der Versuch von Behr, Parker und Clarke[7], dieselbe zur Bestimmung von Brom dienlich zu machen, scheiterte an dem störenden Einfluß des Chlors, das sich schwer entfernen läßt. Es ergab sich darum zunächst die Forderung, die Chlormengen möglichst zu verkleinern. Eine Entfernung größerer Chlormengen gelingt dank deren Schwerlöslichkeit in Lösungsmitteln, die Bromsalze gut lösen (vgl. auch Walden[8]). Nach einer Reihe von Versuchen mit Äthyl-, Propyl- und Butylalkohol, Äther und Azeton entschieden wir uns für das Azeton.

Eine zweite Forderung, die wir der neuen Methode stellen mußten, war die Bestimmung von Brom nach einer nassen Verbrennung der organischen Substanz. Bei den meisten der früher benutzten Methoden erfolgt dieselbe in Tiegeln, wobei Verbrennen, Auflösen und Filtrieren des Materials einigemal wiederholt werden muß, was eine langwierige und verantwortungsvolle Arbeit darstellt, da eine ungenügende Verbrennung (E. D. Yates) oder Überhitzung des Materials bedeutende Fehler verursachen kann. Die nasse Verbrennung erleichtert wesentlich die Arbeit, ist zuverlässiger hinsichtlich einer Verhinderung von Bromverlusten und ermöglicht die Durchführung von Serienversuchen. Wir verwenden für die Verbrennung des organischen Materials konzentrierte Salpetersäure bei Gegenwart von überschüssigem Silbernitrat. Der Niederschlag, bestehend aus Chlor- und Bromsilber, wird darauf

[7] Journ. biol. Chem. 88, 131 (1930).

[8] Elektrochemie nichtwässeriger Lösungen, Leipzig 1924.

für die weitere Analyse einer Reduktion unterzogen, wobei die Halogene in die entsprechenden Natriumsalze verwandelt werden. Nach der Überprüfung mehrerer Reduktionsmittel (Hyposulfid, Zink und Schwefelsäure, Natriumamalgam) bleiben wir beim Amalgam, das uns ausgezeichnete Resultate lieferte.

Quantitave Bestimmung von Brom in reinen Chlor-Brom-Gemischen.

Zu unserem ersten Versuche verwendeten wir wässerige Lösungen von wechselndem und bekanntem Gehalt an Chlornatrium und Bromnatrium, um eine Orientierung über die Genauigkeit und Verwendungsmöglichkeit unserer Methode zu erhalten.

Methodik. Ein Gemisch von bestimmten Mengen Kochsalz- und Bromnatriumlösung wird in einem verschließbaren Zentrifugierröhrchen auf einem Wasserbad bis zur Trockene verdampft. Der trockene Rückstand wird in 0,2—0,35 ccm dest. Wasser gelöst und 5 ccm wasserfreies Azeton hinzugesetzt. Der größte Teil der Chloride fällt dabei in Form eines schweren klebrigen Niederschlages aus, der beim Schütteln und noch mehr beim Zentrifugieren am Boden und den Wänden des Röhrchens haften bleibt. Die Azetonlösung kann restlos und ohne Mühe in ein reines Gläschen umgegossen werden. Ein Filtrieren derselben ist nicht zu empfehlen, da die im Azeton vorhandenen Bromionen stark vom Filter adsorbiert werden. Der Rückstand nach dem Dekantieren wird in einem Tropfen dest. Wassers gelöst und neuerlich 2 ccm reines Azeton hinzugesetzt. Das Röhrchen wird stark geschüttelt, zentrifugiert und die Azetonlösung wieder in das Gläschen umgegossen. Das Azeton wird hernach auf dem Wasserbad vorsichtig verdampft (kein siedendes Wasserbad!) und der trockene Rückstand in 3—5 ccm einer 5%igen Lösung von Bariumnitrat gelöst. Das Bariumnitrat erhöht die Genauigkeit der elektrometrischen Titration von Brom in Anwesenheit von Chlor (E. MÜLLER[9]), da es die Adsorption der in der Lösung befindlichen Halogenionen an die Silberhalogene verhindert.

Als Elektrode benützen wir einen ringförmig gebogenen dicken Silberdraht. Eine Verbindung der zu untersuchendenden Lösung

[9] Elektrometrische Maßanalyse. Steinkopff, Dresden 1926.

mit der Standardelektrode, geschieht durch eine mit übersättigter Natriumnitratlösung und mit Wattepfröpfchen verschlossenen kleinen Glasbrücke, die mit einem Knie in der Lösung steckt, mit dem anderen in der Standardelektrode (eine von G. E. VLADIMIROV[10], 1930, vorgeschlagene Chinhydronelektrode mit 0,01 n-HCl-Lösung). Die Potentialdifferenz wird nach der Kompensationsmethode bestimmt. Als Nullinstrument verwenden wir ein Spiegelgalvanometer.

Die Titration geschieht mit 0,01 n-$AgNO_3$-Lösung. Das Ende der Titration wird nach dem größten Sprung des Potentials erkannt. Wenn man über die Stelle des zu erfolgenden Sprunges einigermaßen orientiert ist, geht die Titration viel schneller von statten. Die Zone des Potentialsprunges kann geringe Abweichungen zeigen, die von der Verdünnung und Menge an vorhandenen Chloriden abhängt. Nach der Bromtitration wird grob bis zum zweiten Sprung titriert, um ein ungefähres Bild über die Menge des übriggebliebenen Chlors zu bekommen.

Das Ergebnis der durchgeführten Versuche ist aus nachstehender Tabelle zu ersehen.

Versuche mit reinen NaCl- und NaBr-Gemischen.

Genommen ccm		Nach Verdampf. in ccm Wasser gelöst	Verbraucht n/100 $AgNO_3$		Fehler in	
0,01 n-NaBr	0,1 n-NaCl		für Br	für Br und Cl	ccm	%
0,95	2	0,35	0,96	5,0	0,01	1
0,95	0,2	0,35	0,995	3,0	0,045	4,5
0,95	2	0,30	0,98	2,9	0,03	3
0,29	2	0,05	0,30	1,9	0,01	3
0,29	5	0,1	0,31	—	0,02	6
0,29	5	0,1	0,30	1,2	0,01	3
0,29	5	0,1	0,28	1,3	—0,01	—3
0,29	5	0,1	0,30	1,2	0,01	3
0,95	5	0,1	0,93	2,0	—0,02	—2
0,95	5	0,15	0,95	3,0	0,0	0
0,95	5	0,2	0,97	4,5	0,02	2

Wie aus der Tabelle ersichtlich, beträgt der Titrationsfehler nicht mehr als 0,02 ccm, was bei den verwendeten Mengen von

[10] G. E. VLADIMIROV, Vrac. gaz. 1930, Nr. 4.

NaBr einen Fehler von 1—6% ausmacht. Die kleinste von uns untersuchte Menge betrug 0,29 ccm einer 0,01 n-Bromnatriumlösung. Bei so kleinen Mengen (entsprechend 0,24 mg Br) ist der Potentialsprung auch beim Aufrechterhalten sämtlicher von uns erwähnten Maßregeln unscharf. Wir setzen diese Menge als die kleinste an, die mit unserer Methode bestimmbar ist, vorausgesetzt, daß in der Lösung eine verhältnismäßig große Menge von Chlor vorhanden ist. Die molare Konzentration des Chlors bei unseren Versuchen war 170mal größer als die des Broms.

Unter solchen Umständen ist auch folgenden Schwierigkeiten Rechnung zu tragen. Um einen scharfen Potentialsprung bei der Titration zu erzielen, ist unbedingt nötig, die von Azeton gelöste Chlornatriummenge möglichst zu verringern. Dies wird dadurch erreicht, daß man möglichst wenig Wasser zur Lösung des trokkenen Rückstandes benützt. Dabei bekommt man aber eine ziemlich konzentrierte Chlornatriumlösung, die ihrerseits imstande wäre, mit einem wesentlichen Teil der Bromide im Azeton eine Sonderphase zu bilden und das beim Überschuß von Azeton in dicker Schicht ausfallende Chlornatrium könnte auch beträchtliche Mengen von Bromnatrium mitreißen.

Die obenerwähnten quantitativen Verhältnisse zeigen aber, daß die von uns vorgeschlagene Methode kaum zu einer Bestimmung des normalerweise im Blut und Geweben in minimalen Mengen vorhandenen Broms angewandt werden kann. Einen vollen Erfolg verspricht die Methode aber im Falle einer auch geringen Brombelastung, wie z. B. in den Fällen, wo wir in 5 ccm Blut mindestens 0,29 mg Brom zu erwarten haben, d. h. bei einem Bromspiegel im Blut von 5 mg%.

Die quantitative Brombestimmung im Blut und Geweben.

Zur Ausführung der elektrometrischen Titration müssen die Brom- und Chlorsalze in Form von Natriumsalz der entsprechenden Säure in der Lösung vorhanden sein. Die Halogene werden als Silberbromid und Silberchlorid niedergeschlagen, die organischen Bestandteile werden durch Erhitzen mit konz. Salpetersäure und Wasserstoffsuperoxyd verbrannt. Aus dem Halogensilberniederschlag werden das Brom und das Chlor unter Einwirkung von

Natriumamalgam in Brom- und Chlornatrium übergeführt. Der dabei gebildete Überschuß von Natronlauge wird mit Schwefelsäure neutralisiert und das Natriumsulfat seinerseits durch Auflösen in reinem Alkohol aus der Lösung entfernt. Das Filtrat wird am Wasserbad bis zur Trockene verdampft und der Rückstand, wie oben beschrieben, mit Azeton weiter behandelt.

Zur Erläuterung des Gesagten soll uns die Methode der Bestimmung einer bekannten, zum Blutserum zugegebenen Menge von Brom als Beispiel dienen.

1. Mineralisation der Probe. Zu 2 ccm Blutserum in einem HAGEDORN-Reagensgläschen werden 7 ccm auf konzentrierter Salpetersäure vorbereiteten 10 n-Silbernitratlösung gegeben und so lange auf dem siedenden Wasserbad erwärmt, bis die Flüssigkeit über dem Niederschlag hellgelb und klar durchsichtig wird. Nach Absaugen der Flüssigkeit werden einige Kubikzentimeter Salpetersäure und einige Tropfen der Silberlösung hinzugesetzt und weiter auf dem Wasserbad erhitzt, indem man vorsichtig, unter Vermeidung von zu starkem Sieden (Gefahr des Überkochens), einige Tropfen Perhydrol eintropft, so lange bis der im Anfang poröse, zuweilen auf der Oberfläche schwimmende Niederschlag sich in ein schweres kleinkörniges, am Boden des Röhrchens bleibendes, etwas klebriges Pulver verwandelt. Der Niederschlag besteht aus Brom- und Chlorsilber. Einige mit Bromnatrium in wässeriger Lösung vorgenommene gleichartige Kontrollversuche zeigten, daß man dabei keinen Bromverlust zu befürchten braucht. Die Flüssigkeit über dem Niederschlag wird aufgesogen, der Niederschlag darauf zweimal mit Wasser gespült und in 2 ccm Wasser aufgelöst.

Bei dieser Art der Mineralisation der Probe werden etwaige Jodverbindungen zerstört und das Jod verflüchtigt, wovon wir uns durch besondere Versuche überzeugt haben.

2. Die Reduktion des Silbers geschieht durch 0,5—2,0 g frisch bereitetes Natriumamalgam. Die Reduktion ist innerhalb 10—15 Minuten beendet, wobei das freigewordene Silber vollständig vom Quecksilber aufgenommen wird. In der Lösung bleiben das Brom und Chlor in Form von NaBr und NaCl zurück. Andere Reduktionsmittel wurden von uns ausprobiert, zeigten sich für

unsere Methode aber wenig geeignet. Mit dem von K. O. Moller[11] vorgeschlagenen Natriumhyposulfit konnten wir keine vollkommene Reduktion des Bromsilbers erzielen, auch entstehen hiebei schwefelhaltige Verbindungen, welche die Probe verschmutzen und die Silberelektrode „vergiften". Durch Zink und Schwefelsäure ist zwar eine vollkommene Reduktion des Halogensilbers möglich, es bildet sich jedoch hierbei Zinkchlorid, das in Azeton gut löslich ist.

Das Natriumamalgam muß stets frisch bereitet werden. Auch beim Aufbewahren in mit Paraffin gedichteten Gefäßen verliert das Amalgam, trotz lebhafter Wasserstoffentwicklung, an Reduktionskraft. Beim Gebrauch von frisch bereitetem Amalgam bleibt die Lösung klar durchsichtig, indem die schwarzen Silberflocken am Amalgam kleben bleiben. Beim Gebrauch von älterem Amalgam ist die Lösung dunkel und die schwarzen Flocken schwimmen unverändert herum.

3. Neutralisation der Überschüsse an Lauge und Entfernung des Sulfates. Die über dem Amalgam befindliche Flüssigkeit enthält neben Brom- und Chlornatrium noch eine beträchtliche Menge Natronlauge. Der Inhalt des Reagensröhrchens wird in ein 2×12 cm-Röhrchen filtriert, zweimal mit je 1 ccm Wasser gespült und durch dasselbe Filter filtriert. Die Natronlauge wird unter Zusatz eines Tropfens Phenolphtaleïn, durch vorsichtiges Zutropfen von 1 n-Schwefelsäure, neutralisiert, wozu etwa 1—2 ccm erforderlich sind. Hierauf wird die Lösung auf 1—2 ccm verdampft und die 5fache Menge an reinem Äthylalkohol zugesetzt, wodurch Natriumsulfat ausfällt; dasselbe wird abfiltriert, mit Alkohol nachgewaschen (hiebei darf das Filtrat nicht trübe werden, was auf unvollständige Ausfällung des Sulfates hindeutet) und das reine Filtrat auf dem Wasserbad bis zur Trockene verdampft. Der Rückstand wird in 0,2—0,3 ccm Wasser gelöst und des weiteren, wie früher angegeben, verfahren.

Das Ergebnis einiger Brombestimmungen im Blutserum ergab nach unserer Methode eine Genauigkeit von etwa 4%. Beispielsweise wurde zu 2 ccm Blutserum 0,95 ccm 0,01 n-NaBr-Lösung hinzugesetzt und bei der elektrometrischen Titration 0,91 ccm 0,01 n-NaBr gefunden.

[11] Biochem. Ztschr. **245**, 282 (1932).

In dem angeführten Fall war kein organisch gebundenes Brom zu bestimmen und hier erweist sich das Verbrennen mit konz. Salpetersäure als viel leichter, wenn vorher das Eiweiß mit Zinkhydroxyd ausgefällt wurde.

Zusammenfassung: Die von uns beschriebene Methode der elektrometrischen Brombestimmung gestattet es, 0,24 mg Brom in Anwesenheit von großen Mengen von Chlor (bis zum Hundertfachen des Broms), mit befriedigender Genauigkeit zu bestimmen. Bei der Analyse wässeriger Lösungen ist die Methode verhältnismäßig einfach. Die Entfernung des größten Teils der Chloride durch Azeton bürgt für eine hohe Empfindlichkeit der Methode. Bei der Anwendung des Verfahrens an biologischen Substraten erweist es sich als notwendig, einige Hilfsoperationen vorzunehmen. An erster Stelle solche zur Entfernung des Eiweißes. Die von uns zu diesem Zwecke vorgeschlagene nasse Verbrennung vereinfacht die Methode wesentlich und schützt vor Bromverlusten. Die Reduktion des Brom- und Chlorsilbers mit Natriumamalgam erlaubt ein schnelles und vollständiges Überführen der Halogene in Form von löslichen Natriumsalzen.

Da der normalerweise im Blut und Geweben vorliegende Bromgehalt sehr gering ist, so gestattet unsere Methode lediglich die Feststellung einer Anreicherung von Brom, z. B. die Erkennung einer Brombelastung. Als unterste Grenze der Anwendbarkeit unserer Methode können wir 0,25 mg Brom in 5 g Gewebe ansehen, d. h. ein Bromgehalt von 5 mg%.

Der Nachweis kleiner Germaniummengen mit Hilfe einer Tüpfelreaktion.

Von

A. S. Komarowsky und N. S. Poluektoff.

Aus dem Ukrainischen Chemisch-wissenschaftlichen Forschungsinstitut in Odessa.

(Eingelangt am 19. April 1935.)

Der Nachweis sehr kleiner Mengen Germanium, der für Mineral- und Erzuntersuchungen, für die elektrolytische Zinkdarstellung[1], sowie für geochemische Probleme von großer Bedeutung ist, wurde bisher nur spektrographisch ausgeführt. Diese Methode verlangt aber eine komplizierte und kostbare Apparatur, auch dann, wenn das Germanium vorher von Begleitstoffen getrennt und konzentriert worden ist[2]. Es war daher wünschenswert, ein einfaches und leicht ausführbares Verfahren für einen sicheren Nachweis kleiner Mengen Germaniums auf chemischem Wege ausfindig zu machen. Wir haben uns bemüht, eine Tüpfelreaktion für den Nachweis von Germanium zu verwenden, da Tüpfelreaktionen bei großer Empfindlichkeit häufig auf einfache Weise und ohne besondere apparative Behelfe durchführbar sind[3].

Germaniumnachweis in Abwesenheit anderer Elemente mit Hilfe von Molybdänsäure und Benzidin.

Nach der Stellung des Germaniums im periodischen System der Elemente war es zu erwarten, daß es analog dem Silicium zur Bildung komplexer Verbindungen mit Molybdän- und Wolframsäure fähig sein müsse. In der Tat sind auch neuerdings die komplexen

[1] Vgl. hierzu: U. Tainton u. E. Clayton, ref. Ztschr. analyt. Chem. 98, 208 (1934).

[2] W. Geilmann u. K. Brünger, Ztschr. anorgan. Chem. **196**, 312 (1931).

[3] Vgl. F. Feigl, Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen, II. Aufl. Leipzig 1935.

Säuren $H_8[Ge(Mo_2O_7)_6]$ und $H_8[Ge(W_2O_7)_6]$ von A. BRUKL[4], sowie von R. SCHWARZ und H. GISE[5] dargestellt worden. Diese Säuren zeigen nach F. FEIGL analog, wie die entsprechenden komplexen Kieselsäuren, ein erhöhtes Oxydationsvermögen gegenüber anorganischen und organischen Verbindungen. So wird z. B. Benzidin, das gegenüber Molybdänsäure unverändert bleibt, in Anwesenheit von Kieselsäure oxydiert. Viele Reaktionen der Kieselsäure, die auf der Bildung dieser komplexen Verbindungen beruhen (z. B. die Reaktion mit Molybdat und Natriumstannit[6] oder mit Molybdat und Benzidin[7], sind daher auch der Germaniumsäure eigentümlich[8] und können für den Germaniumnachweis nach der Tüpfelmethode ausgewertet werden[9].

Die Reaktion auf Germanium wird von uns auf folgende Weise ausgeführt:

Zu einem Tropfen der alkalischen oder schwach sauren Probelösung werden in einem Porzellanschälchen oder auf einem Streifen Filtrierpapier je ein Tropfen des Molybdatreagens[10] und einer 0.1%igen essigsauren Lösung von Benzidin zugesetzt, hierauf wird, zur Verminderung der sauren Reaktion, einige Tropfen einer gesättigten Natriumazetatlösung zugefügt oder, im Falle der Ausführung der Reaktion auf Filtrierpapier, mit Ammoniakdampf behandelt. In Anwesenheit von Germanium (bei Abwesenheit von SiO_2 und P_2O_5) erscheint eine Blaufärbung infolge der Bildung von Benzidin- und Molybdänblau.

Erfassungsgrenze: 0.25 γ Germanium (in 0.025 ccm).

Grenzkonzentration: 1 : 100.000.

Da die Bildung der Germaniummolybdänsäure in Lösungen, die MoO_3 und GeO_2 enthalten, leicht stattfindet, so brauchen Lösungen, die auf Anwesenheit von Germanium untersucht werden, mit

[4] Monatsh. Chem. **56**, 179 (1930).

[5] B. **63**, 2428 (1930).

[6] F. OBERHAUSER und J. SCHORMÜLLER, Ztschr. anorg. Chem. **178**, 381 (1929).

[7] F. FEIGL und P. KRUMHOLZ, Mikrochemie, PREGL-Festschr. 82 (1929).

[8] R. SCHWARZ und H. GISE, l. c.; F. FEIGL, Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen, I. Aufl. S. 373.

[9] Auf die Möglichkeit, die Bildung der Germaniummolybdänsäure für einen Tüpfelnachweis auszuwerten, wurde schon von F. FEIGL, l. c., hingewiesen.

[10] Zu 1.5 g Ammoniummolybdat in 10 ccm Wasser gelöst gibt man 10 ccm konz. Salpetersäure zu.

dem Molybdatreagens nicht erwärmt zu werden, wie im Falle der Aufsuchung von Kieselsäurespuren. Die Empfindlichkeit des Germaniumnachweises (0,25 γ) ist etwas kleiner als diejenige der Kieselsäure[11], unterscheidet sich aber nicht von derjenigen des spektrographischen Nachweises in reinen Lösungen des Germaniums[12].

Nachweis des Germaniums nach der Destillation aus salzsaurer Lösung.

Die oben beschriebene Reaktion ist nur bei Abwesenheit bestimmter Elemente spezifisch. So geben z. B. SiO_2, P_2O_5[13] analoge Reaktionen mit Molybdatlösung und Benzidin. Störend wirken auch solche Kationen und Anionen, die unmittelbar die Molybdänsäure reduzieren. Es müssen daher vor dem Germaniumnachweis nötigenfalls die störenden Elemente entfernt werden. Dies gelingt teilweise durch die Destillation von $GeCl_4$ aus salzsaurer Lösung, die in bezug auf HCl 3,5—4 n ist[14].

Für die Destillation verwenden wir einen etwas abgeänderten Apparat, den FEIGL für das Auffangen kleiner Gasmengen benutzt[15]. Es besteht, wie die Abb. 1 zeigt, aus einer etwa 4 ccm fas-

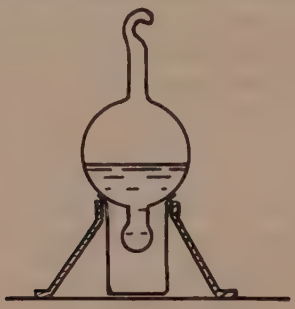


Abb. 1.

[11] F. FEIGL, Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen, II. Aufl. (1935), S. 327.

[12] W. GEILMANN und K. BRÜNGER, l. c.

[13] F. FEIGL, l. c., S. 325.

[14] W. GEILMANN und K. BRÜNGER, l. c.

[15] F. FEIGL, Qualitative Analyse usw., 2. Aufl., S. 139, Fig. 13.

senden Glashülse mit flachem Boden und mit einem kugelförmigen Aufsatzstück von der gezeichneten Form. Das Aufsatzstück ist mit Wasser gefüllt. In der Glashülse wird die zu untersuchende Lösung (2—3 Tropfen) der Destillation unterworfen. Der entweichende Dampf wird auf dem unteren Ende (an dem Glasknopfe) des Ansatzstückes kondensiert. Wenn sich ein genügend großer Tropfen am Ende des Aufsatzstückes gesammelt hat, unterbricht man die Erwärmung, das Aufsatzstück wird behutsam von der Glashülse entfernt und der Tropfen auf die Tüpfelplatte übertragen und der Reaktion unterworfen. Da für die Destillation eine etwa 4 n-salzsaure Lösung erforderlich ist, so empfiehlt sich die folgende Arbeitsweise:

1—2 Tropfen der schwach alkalischen Probelösung werden zur Trockene in der Glashülse verdampft, nach dem Erkalten 2 bis 3 Tropfen 4 n-Salzsäure zugefügt, das Aufsatzstück aufgesetzt und vorsichtig auf einem Drahtnetz erwärmt. Nach Übertragung des Destillats in ein Schälchen, führt man die Reaktion, wie früher beschrieben, aus, unter Verwendung von etwa 5—6 Tropfen der gesättigten Azetatlösung. Nach Destillation von $GeCl_4$ mit Salzsäure kann man noch 2 γ Ge erfassen.

Etwa anwesende Fluoride müssen durch Eindampfen mit konzentrierter Schwefelsäure entfernt werden, da sie mit Kieselsäure des Glases flüchtiges Fluorsilicium bilden, das in Destillat übergehen und mit Molybdänsäure Silicomolybdänsäure bilden kann.

Nachweis von Germanium in Anwesenheit von Arsen und Selen.

Die Destillation aus salzsaurer Lösung bewirkt noch nicht eine vollständige Trennung des Germaniums von allen Begleitstoffen, da hiebei auch das dreiwertige Arsen und vierwertige Selen übergehen. Aber auch das fünfwertige Arsen kann bei Abwesenheit von Oxydationsmitteln bei längerer Destillation teilweise reduziert werden und als $AsCl_3$ in das Destillat gelangen. Das kann vermieden werden, wenn die Destillation in einem Chlorstrome sich vollzieht[16].

Die von uns angestellten Versuche zeigten, daß Arsen und Selen den Nachweis von Germanium beeinträchtigen. Obwohl Arsen mit Molybdänsäure und Benzidin nicht reagiert, vermindert es die Emp-

[16] L. Dennis, Ztschr. anorgan. Chem. **174**, 97 (1928).

findlichkeit des Germaniumnachweises. So sind z. B. 10 γ Germanium in Anwesenheit der 50fachen Menge Arsen nicht nachweisbar. Selen (in Form von SeO_2) an und für sich hindert die Reaktion nicht, aber bei der Destillation in dem beschriebenen Apparat kommt es bisweilen vor, daß das Tropfen des Destillats unerklärlicherweise mit dem Molybdatreagens und Benzidinlösung blau gefärbt wird.

Der Germaniumnachweis in Anwesenheit von Selen und Arsen gelingt, wenn man diese Elemente zunächst in höhere Sauerstoffverbindungen durch Eindampfen mit 1 Tropfen 30%igem Wasserstoffsuperoxyd und 1—2 Tropfen Ammoniak verwandelt, zum trokkenen Rückstand ein Kriställchen Kaliumpermanganat und 2 Tropfen 4 n-Salzsäure zufügt und dann der Destillation unterwirft. Mit dem Tropfen des Destillats wird die Reaktion ausgeführt, wobei man zur Entfernung des freien Chlors nach der Zugabe des Molybdatreagenses einen Tropfen einer 5%igen Na_2SO_3-Lösung zusetzt. Auf diese Weise kann man 10 γ Germanium in Anwesenheit einer 1000fachen Menge Selen (in Form SeO_2) oder 800fachen Menge Arsen nachweisen.

Germaniumnachweis in Erzen, Mineralien, Abgängen der elektrolytischen Zinkdarstellung usw.

Die angestellten Versuche zeigten, daß durch Destillation aus salzsaurer Lösung, wenn man zur Analyse 0,1—0,2 g der Substanz nimmt, mit Hilfe der Tüpfelreaktion 0,01—0,02% Germanium nachzuweisen möglich ist (vgl. a). Ist der Germaniumgehalt im Untersuchungsmaterial kleiner, so ist von einer größeren Einwaage (5—10 g) auszugehen und vorerst eine Anreicherung vorzunehmen (vgl. b).

a) Germaniumnachweis ohne vorherige Anreicherung.

Das zu untersuchende Material wird in entsprechender Weise in Lösung gebracht (s. weiter unten). Die Lösung wird zur Trockene eingedampft, in die Glashülse des Destillationsapparates übertragen und nach der Zugabe eines Kriställchens Kaliumpermanganat und 2—3 Tropfen 4 n-Salzsäure das Aufsatzstück aufgesetzt und der Destillation unterworfen. Mit dem Destillat wird die oben beschriebene Reaktion ausgeführt.

Beispiele. I. 0,2 g Zinkoxyd in Schwefelsäure gelöst gaben keine Reaktion auf Germanium. Dieselbe Menge Zinkoxyd mit 20 γ Ge (= 0,01% Ge) auf gleiche Weise gelöst, zeigte eine deutliche Reaktion.

II. Je 0,2 g des natürlichen Bleisulfids (Bleiglanz), mit verschiedenen Mengen Germanium, wurden in Salpetersäure gelöst und mit Schwefelsäure eingedampft bis zur Trockene. Mit dem Rückstand wurde die Reaktion ausgeführt: 0,2 g PbS für sich allein gaben keine Reaktion; 0,2 g PbS + 50 γ Ge(= 0,025% Ge)-Reaktion deutlich positiv; 0,2 g PbS + 20 γ Ge(= 0,01% Ge)-Reaktion schwach positiv; 0,2 g PbS + 10 γ Ge (= 0,005% Ge) kaum merkbare Reaktion.

Man kann demnach Mengen von 0,01—0,025% Ge in PbS mit Sicherheit nachweisen.

b) Germaniumnachweis nach vorheriger Anreicherung.

Eine Konzentration und Ausscheidung des Germaniums kann bequem ausgeführt werden, wenn man die Methode anwendet, die W. Geilmann und K. Brünger[17] für die spektrographische Entdeckung des Germaniums benutzen. Diese Autoren destillieren das Germanium aus salzsaurer Lösung unter Einleitung eines Chlorstromes, scheiden Germanium aus dem Destillat mittels Schwefelwasserstoff als Sulfid aus und nach Trennung des Niederschlags von der Lösung durch Zentrifugieren, unterwerfen sie das abgesonderte GeS_2 nach Lösung in Ätzkali einer spektrographischen Untersuchung. Wir vereinfachen diese Methode, indem wir die Destillation aus salzsaurer Lösung nicht unter Einleitung von Chlor, sondern in Anwesenheit einer kleinen Menge Permanganat ausführen[18]. Das aus dem Destillat ausgeschiedene Germaniumsulfid wird durch Lösen in Ammoniak und Wasserstoffperoxyd in Germaniumsäure verwandelt und dem Tüpfelnachweis unterworfen. Der Gang der Analyse gestaltet sich auf folgende Weise:

Die zu untersuchende Lösung wird mit konz. Salzsäure versetzt, bis die Azidität der Lösung in bezug auf HCl 3,5—4,0 n ist. Nachher wird das Volumen der Lösung mit Salzsäure derselben Normalität bis auf etwa 50—60 ccm ergänzt, in den ca. 100 ccm

[17] W. Geilmann und K. Brünger, l. c.

[18] G. H. Buchanan, Ztschr. analyt. Chem. **67**, 295 (1926).

fassenden WÜRTZ'schen Kolben übertragen und nach Zugabe von Kaliumpermanganat überdestilliert.

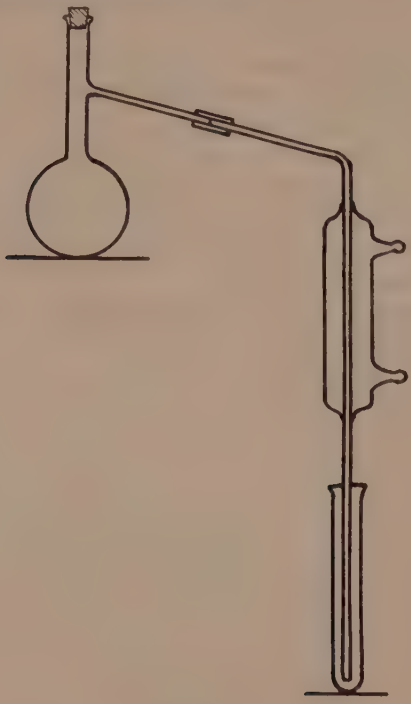


Abb. 2.

Wie aus der Abb. 2 ersichtlich ist, wird der Kolben mit einem Kühler versehen, dessen unteres Ende fast den Boden eines weiten Reagensrohres erreicht. Das Reagensrohr, das als Vorlage dient, ist mit 0,5—1,0 ccm destilliertem Wasser beschickt. Die Destillation setzt man so lange fort, bis 12—17 ccm Flüssigkeit in der Vorlage aufgefangen werden. Zum Destillat fügt man einige Körnchen Hydroxylaminsulfat um das freie Chlor zu reduzieren. Man rührt die Lösung um und bestimmt ihre Azidität durch Titration 0,2 ccm derselben[19] mit 0,1 n-Natronlauge. Zur ganzen Lösung wird die berechnete Menge konz. Salzsäure zugegeben, um die Azidität

[19] Mit der Mikropipette abgemessen.

auf 3—4 n zu bringen. Die so vorbereitete Lösung wird mit Schwefelwasserstoff gesättigt und gut verschlossen stehen gelassen. Am anderen Tage werden einige Tropfen 5%iger Na_2SO_3-Lösung zugefügt und wieder mit H_2S gesättigt. Das kolloidal suspendierte Germaniumsulfid wird durch ausgeschiedenen Schwefel mitgerissen. Die Lösung wird zentrifugiert, der abgesonderte Niederschlag mit einigen Tropfen Perhydrol und Ammoniak unter Erwärmung gelöst, die Lösung in die Glashülse des Destillationsapparates übergeführt und zur Trockene eingedampft. Nach Zugabe von 2—3 Tropfen 4 n-Salzsäure wird destilliert und das Destillat, wie oben beschrieben, für Tüpfelnachweis des Germaniums benutzt.

Auf die vorstehend beschriebene Weise konnten wir 0,0001% Ge im Zinkoxyd (Einwaage 10 g) und 0,0002% im Bleiglanze (Einwaage 5 g) nachweisen.

c) Vorbereitung der Substanz für die Ausscheidung des Germaniums mit Hilfe der Destillation aus salzsaurer Lösung.

Für die Zersetzung einer Probe ist deren Erwärmung mit Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure ausgeschlossen, da Germanium sich dabei verflüchtigen würde. Oxyde kann man in der Kälte mit Salzsäure in Lösung bringen und nach Einstellung der erforderlichen Azidität (3,5—4 n) mit konzentrierter Salzsäure die Destillation vornehmen. Metalle und die in der Natur vorkommenden Sulfide zersetzt man mit Salpetersäure, die frei von Salzsäure ist; zur Vertreibung der Salpetersäure wird konz. Schwefelsäure zugefügt und bis zur Entfernung des Überschusses der letzteren eingedampft[20]. Beim Aufschluß von Silikaten muß man berücksichtigen, daß nach H. LUNDIN[21] bei der Destillation des Germaniums mit Salzsäure in Anwesenheit von größeren Mengen Kieselsäure letztere Germanium zu adsorbieren vermag. Es muß daher vor der Destillation eine Entfernung der Kieselsäure durch Erhitzen mit Fluß- und Schwefelsäure vorgenommen werden. — Für unsere Versuche hat Herr H. STIENSTRA-Groningen Germaniumdioxyd zur Verfügung gestellt, wofür wir auch an dieser Stelle danken.

[20] Bei Behandlung des Destillats aus einer salzsauren Lösung, die Nitrate enthält, mit Schwefelwasserstoff, werden große Mengen Schwefel abgeschieden, die die weitere Verarbeitung des Niederschlages erschweren.

[21] Ztschr. analyt. Chem. 98, 209 (1934).

Mikropolarographische Untersuchungen I.

Apparatur[1] und Technik.

Von

Vladimír Majer.

Aus dem physikalisch-chemischen Institut der Karls-Universität in Prag.

(Eingelangt am 23. April 1935.)

In den physikalischen Methoden hat die Mikrochemie und besonders die Mikroanalyse ein neues Hilfsmittel gefunden, dessen besonderer Vorteil nicht nur in der meist hohen Genauigkeit und Objektivität der physikalischen Messungen, sondern auch in verschiedenen Kunstgriffen liegt, die bei den klein dimensionierten Apparaturen möglich sind. Eine Reihe von Arbeiten[2] der letzten Zeit hat dies bereits bestätigt und eine neue Richtung in der mikrochemischen Forschung eröffnet.

Unter den elektrochemischen Methoden, die in der Mikrochemie eine breite Verwendung finden können, ist die polarographische Elektrolyse von besonderer Bedeutung. Es ist bereits an dieser Stelle[3] darauf hingewiesen worden, daß es polarographisch leicht möglich ist, äußerst verdünnte Lösungen qualitativ und quantitativ zu untersuchen, wobei sich verschiedene Vorteile zeigen, die keine andere Methode bietet. Daselbst sind das Prinzip, die Einrichtung und Benützung des Polarographen, die Ausführung der Elektrolyse und die allgemeinen Anwendungsmöglichkeiten dieser

[1] Alle hier beschriebenen Teile der Mikroapparatur werden unter der Aufsicht des Autors von der allein autorisierten Firma Dr. V. und J. Nejedlý, Prag XIX, erzeugt.

[2] Vergl. Referat von P. Haas und H. Brückner, Ztschr. analyt. Chem. **99**, 355 (1934); ferner z. B. K. Schwarz, Mikrochemie **13**, 6 (1933); Ph. Cross und H. Steiner, Mikrochemie **17**, 43 (1935) usw.

[3] J. Heyrovský, Mikrochemie **12**, 25 (1932).

Methode eingehend besprochen worden. Es wird deshalb auf diese Abhandlung und auf die dort angegebene einschlägige Literatur hingewiesen.

Die Grenzkonzentration bei der polarographischen Elektrolyse liegt je nach der Art des zu bestimmenden Stoffes und der Begleitstoffe bei 10^{-5} bis 10^{-6} g mol/Liter. Bei katalytischen Reaktionen, von welchen bereits einige sehr wichtige entdeckt worden sind (Platin[4], Platinmetalle[5], Proteine[6], sulphydrylhaltige Säuren[7], Arsen[8], Rhenium[9]), ist mit einer noch niedrigeren Grenzkonzentration zu rechnen (bei Platinmetallen 10^{-7} g mol/Liter).

Aus diesen Angaben geht hervor, daß die polarographische Analyse besonders für die Spurensuche geeignet ist, wie dies bereits an verschiedenen Beispielen gezeigt worden ist (z. B. Reinheit einiger Präparate[10], Schwermetalle in Mineralwässern[11]).

Die außerordentliche Empfindlichkeit der polarographischen Methode hat den Verfasser veranlaßt, durch die Verkleinerung der zu untersuchenden Flüssigkeitsmengen auch die Erfassungsgrenzen verschiedener Stoffe bedeutend zu erniedrigen.

Für analytische Zwecke ist dies offenbar wichtig auch dann, wenn im Laufe der Untersuchung ein chemisches oder physikalisches Anreicherungsverfahren notwendig ist, um die gesuchten Stoffe so weit zu konzentrieren, daß sie nachweisbar sind. Ist die Möglichkeit gegeben, in kleinen Endvolumen die Elektrolyse durchzuführen, so können auch kleinere Mengen des zu untersuchenden Ausgangsmaterials verarbeitet werden.

Des weiteren ist noch die Tatsache hervorzuheben, daß bei der polarographischen Elektrolyse die untersuchte Lösung nicht mit verschiedenen Reagenzien verunreinigt wird, wie dies bei vielen anderen Methoden häufig der Fall ist. Diese Tatsache besitzt Bedeutung für die Untersuchung kleiner Mengen kostbarer Flüssig-

[4] I. Šlendyk, Collection **4**, 335 (1932).
[5] P. Herasymenko und I. Šlendyk, Collection **5**, 479 (1933).
[6] J. Heyrovský und J. Babička, Collection **2**, 370 (1930).
[7] R. Brdička, Collection **5**, 112, 238 (1933); Mikrochemie **15**, 167 (1934).
[8] Noch nicht veröffentlicht.
[9] J. Heyrovský, Nature **135**, 870 (1935).
[10] L. Schwaer, Čas. Čs. Lékárnictva **13**, 213 (1933).
[11] Vl. Majer, Věstník balneol. a klimatol. spol. čsl. **14**, 88 (1934).

keiten (z. B. schweres Wasser), wo eine eventuelle Regenerierung mit beträchtlichen Schwierigkeiten oder Verlusten verknüpft ist.

Entwicklung der mikro-polarographischen Apparatur.

Falls eine Lösung frei an der Luft elektrolysiert werden kann, bietet die Benützung von kleinen Gefäßen keine Schwierigkeiten. Es hat sich z. B. gezeigt, daß die polarographische Elektrolyse glatt auch in einem Makrotropfen durchführbar ist, welcher auf einer großen Quecksilberoberfläche liegt und in den die tropfende Kathode eingetaucht ist (vgl. Abb. 1).

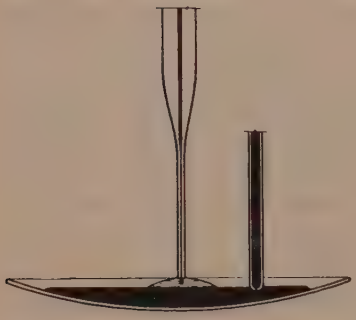


Abb. 1. Elektrolyse im Makrotropfen an der Luft.

Abb. 2. Elektrolyse mit 0,01 ccm Flüssigkeit an der Luft.

Für noch kleinere Mengen hat sich ein Gefäßchen bewährt, welches in Abb. 2 abgebildet ist. Eine U-förmige, dickwandige Kapillare mit einer lichten Weite von etwa 1,5—2 mm besitzt an dem einen Schenkel eine trichterartige Erweiterung. Auf diese Weise wird die Oberfläche des Quecksilbers in der Kapillare in einer praktisch konstanten Höhe gehalten und ein Kurzschluß mit der Tropfkapillare vermieden, der sonst durch das Eintropfen von Quecksilber zustande kommen würde. Mittels dieser Einrichtung

ist es möglich, noch 0,01 ccm Flüssigkeit mit Erfolg zu elektrolisieren.

Um die Empfindlichkeit der Methode ausnützen zu können, ist es notwendig, die Elektrolyse unter Abschluß von Luft durchzuführen und die zu elektrolysierende Lösung auch vorher vom gelösten Luftsauerstoff zu befreien, was meistens mittels Durchleitens von Wasserstoffgas geschieht (auch Stickstoff oder Kohlensäure sind verwendbar). Im Laufe der Zeit wurde das polarographische Elektrolysiergefäß verschiedenartig modifiziert, je nach dem Zwecke, dem es dienen sollte. Für kleinere Flüssigkeitsmengen wurde ein Halbmikro-Gefäß bereits benutzt, welches in Abb. 1 (Fig. 5) der oben erwähnten Arbeit[2] abgebildet ist und welches es im Grenzfalle ermöglicht, noch 0,1 ccm Flüssigkeit zu elektrolysieren. Eine andere Form des Elektrolysiergefäßes für Halbmikro-Zwecke ist in Abb. 3 abgebildet und wurde ebenfalls von

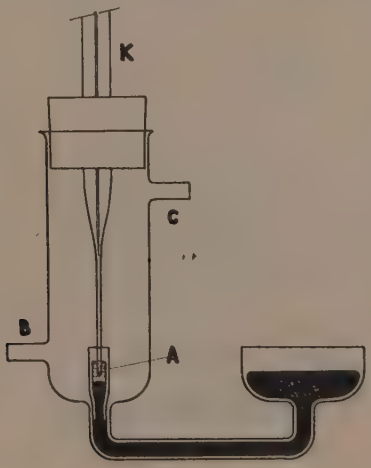


Abb. 3. Halbmikrogefäß für Elektrolyse von kleinen Flüssigkeitsmengen herab bis zu 0,1 ccm in Wasserstoffatmosphäre.

J. Heyrovský entworfen. Die zu elektrolysierende Flüssigkeit befindet sich in einem kurzen Quarzröhrchen A, welches in dem einen Schenkel des U-förmigen Teiles des Gefäßes mit Kitt oder Paraffin befestigt ist. Der Wasserstoff wird durch die von oben eingeführte

Kapillare *K* in die Lösung eingeleitet. Nachdem dieselbe von Sauerstoff befreit ist, wird im Wasserstoffstrom, der durch die Röhren *B* und *C* geleitet wird, die Gaszuleitungskapillare ausgeschoben und die tropfende Kathode an ihrer Stelle gebracht. Diese Einrichtung hat im Vergleiche mit der vorherigen den Vorteil, daß durch das Eintropfen von Quecksilber der Quecksilbermeniskus in *A* nicht erhöht wird.

Bei der Ausarbeitung eines neuen Mikroverfahrens, bei dem die unter Luftabschluß noch elektrolysierbaren Flüssigkeitsmengen bis zu 0,005 ccm herabgesetzt werden konnten, hat es sich als notwendig erwiesen, eine prinzipiell neue Form des Elektrolysiergefäßes zu verwenden, welche den folgenden Anforderungen entspricht:

1. Verbindung des in dem Elektrolysierraume sich befindenden Quecksilbers, welches als Anode funktioniert, mit einem verschiebbaren Niveaugefäß von genügend großer Quecksilberoberfläche, um die Entfernung zwischen der stabilen Anode und der Tropfkathode bis auf ein Minimum erniedrigen zu können (etwa 2 mm).

2. Eine Feineinstellung der Anodenoberfläche mittels einer Mikrometerschraube.

3. Die Möglichkeit leichter Reinigung des Elektrolysiergefäßes.

4. Die Möglichkeit der Wahl des Glasmaterials, mit dem die zu untersuchende Flüssigkeit in Berührung kommt.

5. Die Möglichkeit, Wasserstoffgas auch über die Flüssigkeit zu leiten, und zwar unabhängig von dem durch die Lösung gehenden Gasstrom (z. B. während oder nach der Elektrolyse).

Auf Grund von vielen Versuchen hat sich am besten die weiter unten beschriebene Apparatur bewährt.

Beschreibung der Apparatur.

(Vgl. Abb. 4 und 5.)

Elektrolysierraum: Das eigentliche Elektrolysiergefäß ist ein Röhrchen, *A*, dessen Form und Durchmesser beliebig gewählt werden kann, je nach der Größe des zu elektrolysierenden Flüssigkeitsvolumens.

In Abb. 6 sind drei Typen abgebildet, die sich für die angegebenen Flüssigkeitsmengen am besten bewährt haben: I. 0,5 bis 0,05 ccm, II. 0,05 bis 0,01 ccm, III. 0,02 bis 0,005 ccm. Die Röhr-

chen wurden mit Quecksilber und mit Wasser kalibriert. Die zu untersuchende Lösung kommt nur mit den Wänden dieses Röhrchens in Berührung und es ist möglich, die Art des Glases der Zusammensetzung der Lösung anzupassen. Die Aufsätze können leicht gereinigt und getrocknet werden (siehe unten). Eine Erweiterung des Röhrchens am oberen Ende ist notwendig, um das Über-

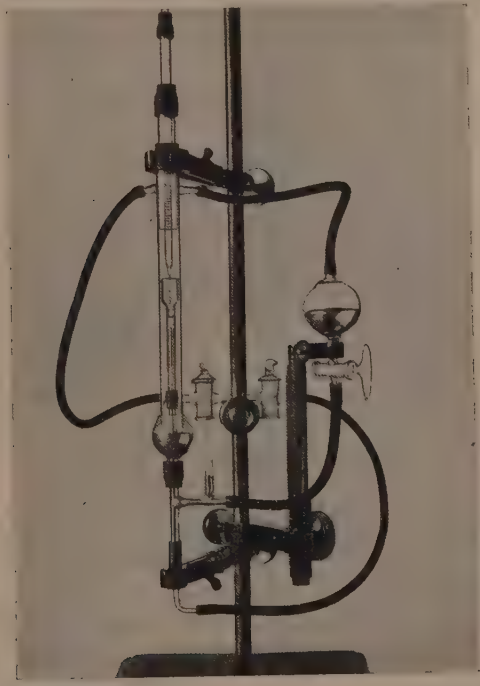


Abb. 4. Mikro-polarographischer Apparat mit Mikropipette.

laufen der Flüssigkeit beim Wasserstoffdurchleiten zu verhindern. Für schäumende Flüssigkeiten ist weiterhin die Möglichkeit gegeben, die Gestalt der Erweiterung noch zu modifizieren.

Weitere Bestandteile der Apparatur: Der Elektrolysieraufsatz wird mittels eines kurzen Gummischlauches, *B*, mit dem T-förmigen Rohr, *T*, verbunden, dessen einer Schenkel mit dem Niveaugefäße, *N*, kommuniziert. Durch den anderen Schenkel

wird ein leicht verschiebbares Röhrchen, *D*, geleitet, welches in eine feine Kapillare, *F*, ausgezogen ist und zum Wasserstoffeinleiten dient. Die lichte Weite dieser Kapillare ist so zu wählen, daß einerseits der Wasserstoffstrom nicht übermäßig gedrosselt wird,

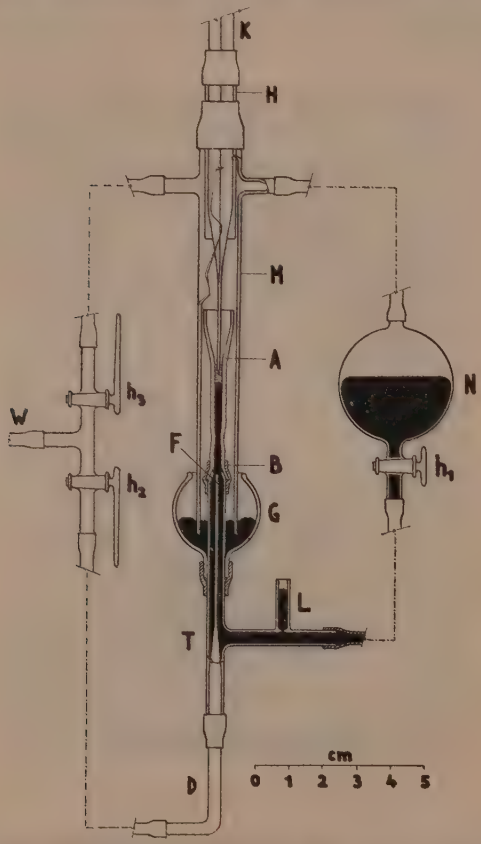


Abb. 5. Mikro-polarographischer Apparat mit tropfender Kathode (Schema).

andererseits kein Quecksilber in die Kapillare eindringen kann, auch wenn der Spiegel in dem Niveaugefäße um einige Zentimeter über der Öffnung der Kapillare *F* steht. Das Mantelrohr, *M*, trennt den Elektrolysierraum von der Luftatmosphäre. Das Kugelgefäß, *G*, welches an dem Rohr *T* leicht verschiebbar ist, funktioniert

als Quecksilberverschluß. Das Rohr *M* kommuniziert mit dem Wasserstoffzuleitungsrohr, *W*, und mit dem Niveaugefäße. Diese Verbindung hat den Zweck, den Druck über der anodischen Quecksilberoberfläche in *A* und über dem Ausgleichspiegel in *N* möglichst gleich zu halten. Durch das obere Ende des Rohres *M* wird die Kapillare der Tropfkathode, *K*, eingeschoben. Die Verschiebbarkeit der Bestandteile, *D*, *G*, *M*, hat den Zweck, die Benützung von verschieden langen Tropfkapillaren zu ermöglichen. Das Röhrchen *H* gestattet Tropfkapillaren verschiedener Dicke in dem Man-

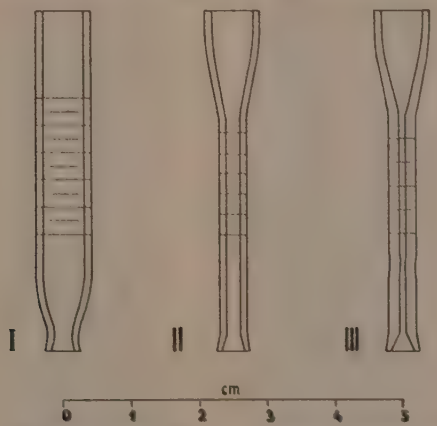


Abb. 6. Aufsatzröhrchen für verschiedene Flüssigkeitsmengen.
I: 0,5 bis 0,05 ccm, II: 0,05 bis 0,01 ccm, III: 0,02 bis 0,005 ccm.

telrohr *M* zu zentrieren. Das an das Rohr *T* mit Platinkontakt angeschmolzene Röhrchen *L* ist mit Quecksilber gefüllt und dient als anodischer Kontakt. Die Dimensionen aller Teile können leicht aus Abb. 4 abgelesen werden.

Arbeitsweise.

Die Vorbereitung der Lösung zur Analyse und die Befreiung von Luftsauerstoff:

1. Bei Mengen über 0,02 ccm und bei Benützung der Aufsatzröhrchen I und II (Abb. 6) verfährt man wie folgt: Das Kapillarröhrchen *D* (vgl. Abb. 5) wird so weit herunter geschoben, daß das Ende *F* nicht mehr aus dem Rohr *T* herausragt. Hierauf wird

der sorgfältig gereinigte und mit kurzem Gummischlauch versehene Elektrolysieraufsatz A auf das Rohr T aufgesetzt, h_1 geöffnet und durch Verschiebung des Niveaugefäßes die Quecksilberoberfläche in A auf einen Strich der Skala eingestellt. Mittels einer Mikropipette wird nun die zu elektrolysierende Lösung in das Röhrchen eingebracht und dort abgemessen. Man schiebt dann das Rohr M so weit über das mittels A verlängerte Rohr T, daß das untere Ende dieses Rohres in das Quecksilber eintaucht, welches sich in der Kugel G befindet und verschließt M oben mit

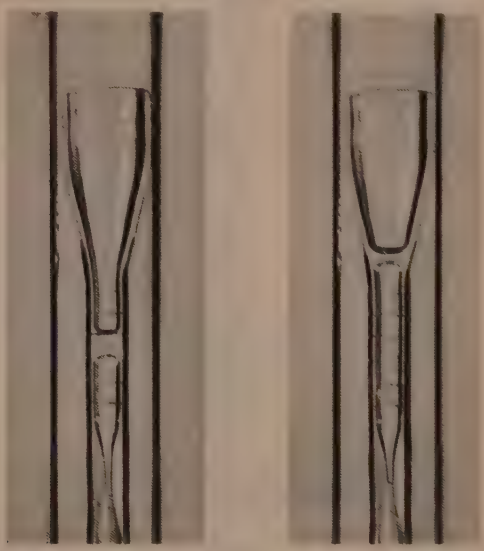


Abb. 7. 0,005 ccm Lösung im Aufsatzröhrchen aus Silica-Glas während des Einleitens von Wasserstoff.

einem Glasstöpsel. Nun wird D soweit in T eingeschoben, bis F knapp oberhalb des Quecksilbermeniskus mit der Flüssigkeit in A in Berührung kommt. Gleichzeitig wird h_2 geöffnet, so daß bei F Wasserstoffbläschen emporzusteigen anfangen.

2. Wird ein Aufsatzröhrchen von kleinerer lichten Weite verwendet, so hebt sich beim Öffnen von h_2 die ganze Flüssigkeit und steigt in dem Röhrchen empor, bis sie in dem erweiterten Teil zerplatzt. Die Flüssigkeit fließt an den Wänden wieder zurück, sam-

melt sich zu einem Säulchen und das Spiel beginnt von neuem (vgl. Abb. 7). Es liegt nahe, daß bei einem derartig großen Verhältnis von Oberfläche der Flüssigkeit zur Flüssigkeitsmenge die Gleichgewichtseinstellung zwischen der flüssigen und festen Phase sehr rasch eintritt und das Austreiben des Sauerstoffs erheblich kürzere Zeit in Anspruch nimmt, als es beim Makroverfahren überhaupt möglich wäre. Es wurde festgestellt, daß z. B. bei Flüssigkeitsmengen von 0,005 bis 0,01 ccm (0,1 n-KCl und 0,1 n-HCl), auch bei maximaler Empfindlichkeit des Galvanometers, 5—10 Minuten genügen, um die Konzentration des Sauerstoffs in der Lösung unter die Grenze der polarographischen Nachweisbarkeit zu erniedrigen.

3. Bei Mengen unter 0,02 ccm hat sich noch ein anderes Verfahren bewährt, welches es ermöglicht, die Lösung erst dann mit Quecksilber in Berührung zu bringen, wenn sie bereits vom Luftsauerstoff befreit ist. Dies ist besonders bei Verwendung von hohen Empfindlichkeiten des Galvanometers von Bedeutung, da die Löslichkeit des Quecksilbers in sauerstoffhaltigen Lösungen nicht mehr vernachlässigt werden kann. Die Anwesenheit des Quecksilbers äußert sich dann durch einen Stromaufstieg an der Stromspannungskurve gleich am Anfang der Elektrolyse.

Bei diesem Verfahren wird die zu elektrolysierende Flüssigkeit in das gereinigte, mit kurzem Gummischlauch versehene Aufsatzröhrchen *A* III gleich eingebracht, noch ehe dasselbe auf *T* eingesetzt wird. Die Abmessung geschieht in dem Röhrchen. Es ist auch möglich, die etwas größer eingebrachte Flüssigkeitsmenge erst nach dem Durchleiten von Wasserstoff mittels einer Mikropipette auf das gewünschte Volumen genau einzustellen. Nach dem Aufsetzen des Röhrchens *A* auf *T* und nach dem Überschieben des Mantelrohres *M*, bis es in das in *G* sich befindende Quecksilber eintaucht, wird h_2 geöffnet, wobei das Röhrchen *D* in seiner ursprünglichen Stellung bleibt. Das Durchleiten des Wasserstoffs geschieht in der unter 2. angegebenen Weise. Die Verengung des Aufsatzröhrchens *A* III (siehe Abb. 6) verhindert das weitere Herunterfließen der Lösung.

Der bei unserer Arbeit benutzte Wasserstoff wurde durch Elektrolyse von reinster Natronlauge erzeugt und mit Wasser in zwei Waschflaschen gereinigt. Eine Apparatur, die an einer anderen Stelle beschrieben wird, ermöglicht eine Feinregulierung des Was-

serstoffdruckes, die notwendig ist, um den Wasserstoffstrom auf eine geeignete Intensität genau einstellen zu können. Zur Regulierung des Stromes dient ferner auch der Hahn h_2 und die Kugel G. Durch Verschiebung dieser Kugel wird die Eintauchtiefe des Mantelrohres im Quecksilber geändert.

Fehlerquellen beim Durchleiten des Wasserstoffs, Polarographisch wird unmittelbar die Konzentration bestimmt; die Menge wird aus dem gemessenen Volumen ermittelt. Demgemäß ist bei einmal abgemessener Flüssigkeitsmenge nur darauf zu achten, daß sich die Konzentration nicht mehr ändert. Eine Änderung der Konzentration könnte nur durch Verdünnung oder Einengung der Lösung während des Durchleitens von Wasserstoff zustande kommen und wäre durch eine verschiedene Wasserdampftension des zugeleiteten Wasserstoffs und der zu untersuchenden Lösung erklärlich. Derartige Fehler lassen sich dadurch praktisch eliminieren, daß man den Wasserstoff durch eine mit Wasser gefüllte Waschflasche durchperlen läßt, wobei die Temperatur des Waschwassers und der zu untersuchenden Flüssigkeit gleichzuhalten sind.

Bei diesem Verfahren spielen offenbar auch eventuelle Verluste der Flüssigkeit (z. B. durch Verspritzen) keine Rolle. Das Ergebnis der Analyse wird auch in dem Falle nicht beeinflußt, wenn z. B. die Hauptmenge der Lösung verspritzt, vorausgesetzt, daß das Endvolumen noch so groß ist, daß die Elektrolyse durchgeführt werden kann.

In dem Falle, wenn das Volumen der zu analysierenden Lösung erst nach dem Wasserstoffeinleiten gemessen wird, sind die Verhältnisse umgekehrt. Es ist jedes Verspritzen zu vermeiden, dagegen aber die Konzentrierung oder Verdünnung während des Einleitens ohne Einfluß, was z. B. die Benützung von getrocknetem Wasserstoff gestattet.

Bei der Untersuchung von sehr verdünnten Lösungen ist die Adsorption des zu bestimmenden Stoffes an den Glaswänden des Elektrolysierröhrchens, mit Rücksicht auf die kleine Flüssigkeitsmenge und verhältnismäßig große Oberfläche, nicht mehr zu vernachlässigen. Dieser Umstand und die Beseitigung der möglichen Fehlerquellen wird noch später besprochen.

Vorbereitung zur Elektrolyse. Nachdem die

Lösung vom Luftsauerstoff befreit ist, wird h_2 geschlossen und gleichzeitig h_3 geöffnet. Nun strömt der Wasserstoff von oben durch den Mantel *M*. Das Röhrchen *D* wird herausgeschoben, bis *F* wieder die ursprüngliche Stellung einnimmt. Im Falle 3 (siehe oben) bleibt *D* überhaupt während des ganzen Verfahrens in der ursprünglichen Lage. Durch Verschiebung des Reservoirs *N* wird die Flüssigkeit auf die Stelle gebracht, wo das Röhrchen *A* eben anfängt sich zu erweitern und nachdem der Glasstöpsel bei *K* herausgenommen wird, wird unter ständigem Wasserstoffdurchleiten die Tropfkathode so eingeführt, daß ihre Spitze eben durch die Flüssigkeit in *A* benetzt wird. Definitive Einstellung geschieht durch Verschieben der Kapillare *K* und des Reservoirs *N*. Auch bei den geringsten Flüssigkeitsmengen (0,004 ccm) bleibt in dem Aufsatzröhrchen *A* III eine genügend große Entfernung zwischen den beiden Elektroden. Nun wird auch h_3 geschlossen und die Elektrolyse kann durchgeführt werden.

Zerlegung und Reinigung der Apparatur. Ist die Elektrolyse beendet, so wird zuerst das Kugelgefäßchen *G* heruntergeschoben, so daß das untere Ende des Mantelrohres *M* nicht mehr das Quecksilber berührt. Nun wird die Tropfkapillare herausgenommen und *M* aus dem Weg geschoben. Durch Heben des Niveaugefäßes wird das ganze Rohr *A* mit Quecksilber gefüllt, h_1 wird geschlossen und nach dem Zuschließen des Aufsatzrohres mit dem Finger wird dieses samt Quecksilber und Gummi *B* herausgenommen. Auf diese Weise wird aus der Apparatur auch derjenige Anteil des Quecksilbers beseitigt, der während der Elektrolyse eintropfte und mit der Flüssigkeit in Berührung gekommen war.

Die Reinigung des Aufsatzröhrchens geschieht am besten durch Aufbewahren in konzentrierter Salpetersäure. Es sind offenbar alle anderen Reinigungsmittel auch verwendbar. Nachher wird das Röhrchen mit heißem Wasser und dann destilliertem Wasser gewaschen. Getrocknet wird im Luftstrom oder durch Ausglühen.

Von Zeit zu Zeit ist es notwendig, die ganze Apparatur zu reinigen und die Schläuche auszudämpfen. Die Füllung geschieht mit sorgfältig destilliertem Quecksilber.

Verwendung von Mikropipetten für Zugabe kleinster Flüssigkeitsmengen. In vielen Fällen ist es notwendig, im Gang der polarographischen Untersuchung zu der zu elektroly-

sierenden Lösung kleine Flüssigkeitsmengen zuzugeben, und zwar in einer Atmosphäre von Wasserstoff.

Abb. 8. Mikropipette mit Schutzmantel.

Zu diesem Zwecke dient eine Mikropipette, die in Abb. 8 abgebildet ist. Sie wurde aus einer Thermometerkapillare mit einer lichten Weite von 0,033 cm hergestellt. Das Gesamtvolumen beträgt 10 mm^3 und ein Teil der Skala 0,1 mm^3, so daß 0,03 mm^3 noch geschätzt werden kann. Das Mantelröhrchen *M* ist knapp an der Pipette verschiebbar und dient nicht nur als Schutz für die fein ausgezogene Spitze der Pipette gegen Bruch und Verunreinigung, sondern auch, um die Pipette in Öffnungen von verschiedenem Durchmesser bequem einführen zu können (vgl. Abb. 9). Die zu pipettierende Lösung kann nach Bedürfnis auch vorher durch Ein-

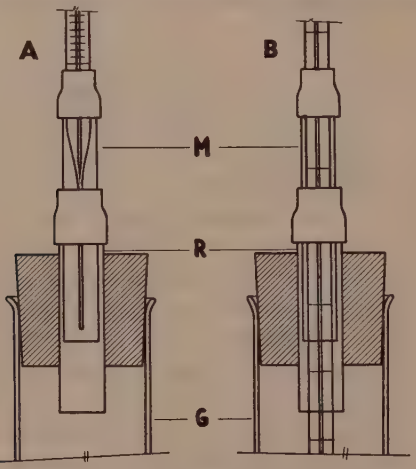


Abb. 9. Pipettieren von Flüssigkeiten in Wasserstoffatmosphäre.

A. Die Mikropipette, deren Spitze mit dem Mantel M geschützt ist, wird in das Hilfsröhrchen R eingeführt, welches während des Einleitens von Wasserstoff in die in G sich befindende zu pipettierende Flüssigkeit, mit einem Glasstöpsel geschlossen war.

B. Die Mikropipette wird heruntergeschoben, bis die Spitze in die Flüssigkeit eintaucht und durch Saugen mit der Lösung gefüllt.

leiten von Wasserstoff vom Luftsauerstoff befreit werden. In diesem Falle wird die Pipette unter stetigem Einleiten von Wasserstoff in das Gefäß eingeschoben und die Füllung geschieht einfach durch Saugen am Ende eines längeren Schlauches S. Nachdem die Pipette herausgenommen wird, wird der Meniskus der Flüssigkeit durch Tüpfeln mit der Spitze auf Filterpapier auf die gewünschte Marke eingestellt und die Pipette in den mikro-polarographischen Apparat soweit eingeschoben (Wasserstoff wird stetig durchgeleitet), bis die Spitze der Pipette mit der Flüssigkeit in Berührung kommt (vgl. Abb. 4). Nun kann ein bestimmtes Volumen durch mäßiges Blasen am Schlauche S in die Flüssigkeit gebracht werden.

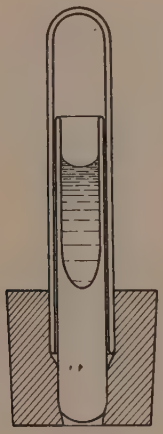


Abb. 10. Einrichtung zum Aufbewahren kleiner Flüssigkeitsmengen, welche aus einem einmal durchbohrten Gummistöpsel und zwei zugeschmolzenen Röhrchen besteht.

Aufbewahrung kleiner Flüssigkeitsmengen. Es ist oft notwendig, die zu elektrolysierende Lösung aus verschiedenen Lösungen zusammenzusetzen und die so erhaltene Flüssigkeit, sowie auch manchmal die bereits elektrolysierte Lösung, die aus dem Apparat herauspipettiert wurde, aufzubewahren, ohne Gefahr zu laufen, daß die Flüssigkeit mit Gummi in Berührung kommt. Diese Gefahr ist oft durch das Emporkriechen von Lösungen in sehr engen Röhrchen verursacht.

Eine sehr einfache Einrichtung, bei der keine Glasschliffe notwendig sind, ist aus Abb. 10 ersichtlich und braucht wohl keine weitere Erklärung.

Zusammenfassung.

Es wurde ein Mikroapparat beschrieben, welcher es ermöglicht, die polarographische Elektrolyse auch in Wasserstoffatmosphäre mit beliebig kleinen Flüssigkeitsmengen herab bis zu 0,005 cm^3 durchzuführen.

Die Arbeitsweise mit dem Apparat und die Benützung von Mikropipetten wurde angegeben.

Quinaldinic Acid as a Micro-reagent.

III. Estimation of Zinc in the Presence of Iron, Aluminium, Uranium, Beryllium and Titanium.

By

Priyadaranjan Rây and Mukul Kumar Bose.

Chemical Laboratory, University College of Science, Calcutta.

(Eingelangt am 13. Mai 1935.)

In a previous communication[1], the micro-estimation of zinc and its separation from manganese, alkaline earths and magnesium by means of quinaldinic acid have been described. That the same reagent can be usefully employed under suitable conditions for the macro-estimation of zinc in the presence of iron, aluminium, uranium, beryllium and titanium has also been recently shown[2]. The micro-adaptation of this latter forms the subject matter of the present paper. The process follows closely that of the macro-determination with some necessary modifications.

Procedure:— About 1—7 mg of potassium zinc sulphate, $K_2SO_4 . ZnSO_4 . 6\,H_2O$, (double recrystallized), corresponding to 0,15—1 mg of metallic zinc, were weighed into a micro-beaker and dissolved in about 1,5 cc. of water. The necessary amount of any of the foreign elements (Fe, Al, U, Be and Ti), in the form of solution of one of their suitable salts, was added to this solution. Iron must be present in the ferric state, or converted into the latter by oxidation with a few drops of bromine water. 0,4—1 cc. of a 5% sodium tartrate solution was then added to the zinc salt solution and ammonia vapour was blown over its surface, till the

[1] Pr. Rây and M. K. Bose, Mikrochemie **17**, 11 (1935).

[2] Pr. Rây and A. K. Majumdar, Ztschr. analyt. Chem. **100**, 324 (1935).

latter smelt of ammonia. The zinc was now precipitated by adding, drop by drop, to the mixture a solution of sodium quinaldinate (equivalent to 1 gm quinaldinic acid per 100 cc. of the solution), rotating the beaker occasionally during the addition of the reagent. 0,2—0,25 cc. of the reagent in excess of the theoretically required amount (0,2—1 cc.) was added in each case. The alkaline tartrate prevents the precipitation of iron, aluminium, etc. by quinaldinic acid. But as zinc quinaldinate is appreciably soluble in alkalies, the excess of ammonia was removed by blowing air through a capillary over the surface of the mixture at a temperature of about 60° C. The micro-beaker was gently warmed in its stand on the water-bath. It has, however, been observed that when iron is present, the latter tends to undergo partial reduction in alkaline tartrate solution, specially on long continued heating. Any ferrous iron, produced thereby, at once combines with quinaldinic acid forming the characteristic red-violet ferrous quinaldinate[3], which is precipitated along with, or absorbed by, the zinc quinaldinate, imparting a more or less red colour to the latter. This is, therefore, to be carefully guarded against. Hence the excess of ammonia was removed by blowing air at as low a temperature as possible (never exceeding 50°—60° C). As soon as the excess of ammonia was removed, the solution was rapidly cooled, and filtered at once through EMICH's asbestospacked filterstick. With proper precautions and careful working the precipitate of zinc quinaldinate in presence of iron remained perfectly white, and the method gave quite satisfactory results. The presence of aluminium, uranium, beryllium and titanium, on the other hand, presented no difficulties at all. The zinc precipitate was washed with hot water and then dried in the BENEDETTI-PICHLER's drying apparatus in a current of air at 125° C. Weighings were made in a KUHLMANN's balance. The zinc precipitate contains 15,29% zinc according to the formula $Zn(C_{10}H_6NO_2)_2 . H_2O$.

The results of some analyses are appended in the following table.

---

[3] PR. RÂY and M. K. BOSE, Ztschr. analyt. Chem. **95**, 400 (1933).

	$K_2SO_4 . ZnSO_4 . 6H_2O$ mg	Metal added mg	Na-tartrate sol-cc.	Reagent cc.	Zn-quinaldinate-mg	Zn-found	Zn-calc.
1.	3,766	2,5 Fe	0,5	0,7	3,650	0,5581	0,5551
2.	7,255	2,5 Fe	0,5	0,9	7,030	1,0750	1,0690
3.	5,922	2,0 Fe	0,4	0,8	5,676	0,8680	0,8728
4.	2,244	3,0 Fe	0,6	0,5	2,164	0,3309	0,3308
5.	2,560	4,0 Fe	0,8	0,5	2,475	0,3784	0,3774
6.	2,561	5,0 Fe	1,0	0,45	2,463	0,3764	0,3775
7.	1,285	5,0 Fe	1,0	0,4	1,238	0,1888	0,1894
8.	0,839	6,0 Fe	1,2	0,35	0,814	0,1245	0,1237
9.	1,876	5,5 Al	1,0	0,5	1,808	0,2765	0,2765
10.	1,281	6,0 Al	1,0	0,4	1,243	0,1900	0,1897
11.	4,099	5,5 Al	1,0	0,6	3,950	0,6039	0,6042

These and the previous results[4] furnish positive evidence of the importance of quinaldinic acid as a micro-reagent for the estimation of zinc in the presence of various metals and non-metals, e. g., Mn, As, P, Ca, Sr, Ba, Mg, Fe, Al, U, Be and Ti. The reagent has also been used with great advantage for the estimation of zinc in various vegetables and fruits.

[4] Pr. Rây and M. K. Bose, loc. cit.

Neuerungen auf dem Gebiete des mikrochemischen Apparatewesens.

In diesem Abschnitt erscheinen in zwangloser Folge Mitteilungen über Neuerungen und Verbesserungen auf dem Gebiete des mikrochemischen Apparatewesens aus wissenschaftlichen und Industrielaboratorien.

I. Improvements in Microchemical Laboratory Technique.

By

Herbert K. Alber

Microchemical Laboratories of Washington Square College, New York University, New York.

(Eingelangt am 7. Januar 1935.)

In teaching microchemical methods I have had occasion to use several small devices, which represent improvements over the usual methods. I am giving a brief description of some of them, because they are not generally known, and essentially facilitate the performance of the experiments concerned.

a. Some Devices for Working with the Filterstick of F. Emich[1].

a.) Frame. At times there are difficulties in weighing the substance, e. g., in placing filtersticks beside a microbeaker on the pan of the microbalance[2]. A frame, first used by A. A. Benedetti-Pichler and slightly modified here, is a great help in overcoming such difficulties. Fig. 1 shows the frame. The filterstick and the microbeaker are placed on the parts designated

[1] Mikrochemisches Praktikum, II. Auflage, München 1931, S. 62 ff., F. Emich-F. Schneider, Microchemical Laboratory Manual, New York 1932, p. 68.

[2] Sometimes there are two filtersticks to be weighed at the same time, e. g., O. Michajlowa, S. Pevsner und N. Archipowa, Z. analyt. Chem. **91**, 25 (1932).

by F and B, respectively. The ends E are flattened so that it will be easier to pick up the frame with forceps. One can prepare this small device from Jena-Geräte glass, Pyrex glass, Nichrome, or aluminium wire (0,5 mm. thick). The weight of the frame should be between 0,25—0.50 mg. Its dimensions depend on the size of the pans of the microbalance, those given in Fig. 1 being taken from a frame used with an ordinary KUHLMANN balance.

b.) F o r c e p s. I have found it very convenient to use specially shaped forceps in such procedures as transferring filtersticks to balance pans. These help to prevent the loss of asbestos from the filterlayer. The most important parts of this device (Fig. 2) are

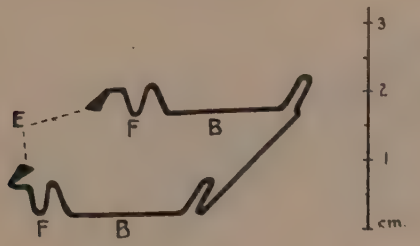


Fig. 1. Frame (Natural Size).

the tapered grooves A—B in the tips, which securely hold filtersticks or capillary tubings[3]. Fig. 2 shows all of the other details[4].

c.) W a s h b o t t l e. Any particles of dust, any impurities from rubber connections, etc., dropping in to the microbeaker are finally weighed together with the precipitate. To avoid such errors the wash bottle is made in o n e piece (i. e., without joints or rubber connections). It should also have a saliva collector. The outlet tubing is prepared from a thick wall capillary with an inside diameter of about 0.3 mm. in order to avoid the troublesome formation of air bubbles and the dripping of the narrow

[3] E. g., in carrying out weighings during molecular weight determinations by the RAST-PREGL method.

[4] They can be obtained from PAUL HAACK, Wien IX; or M i c r o c h e m i c a l S e r v i c e, Douglaston, N. Y.

nozzle. The wash bottle is filled with the wash liquid by means of a suction pump.

The devices described above were used for more than five years in different microchemical courses.

b. Sharpening Block for Glass Knives.

In working with very fine capillary tubings, capillary pipettes and capillaries[5], which may be called the most essential tools of the microanalyst, one needs a really sharp and always perfect scratching device to cut these tools in a satisfactory way. The

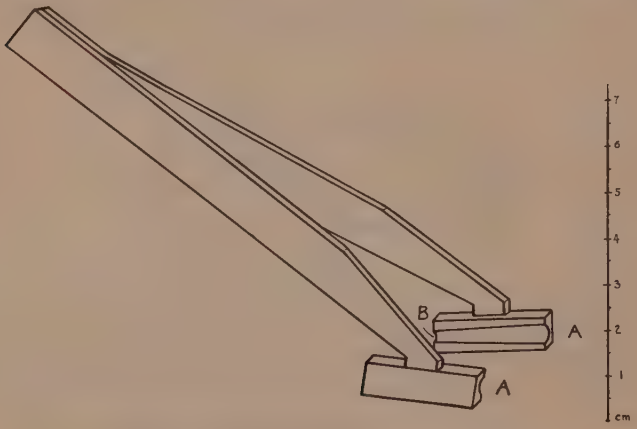


Fig. 2. Forceps.

most suitable devices for this purpose were found in knives whose edges have angles of 80° and 100° for hard and soft glass, respectively. Professor CARL BENEDICKS[6] developed a simple apparatus for sharpening such knives while maintaining the neces-

---

[5] F. EMICH, l. c., S. 25—38. F. EMICH-F. SCHNEIDER, l. c., pp. 27—40. H. ALBER, Mikrochemie **14**, 219 (1934).

[6] Metallografiska Institutet, Stockholm. Private communication. Prof. BENEDICKS was kind enough to supply me with such a sharpening block. This apparatus can be obtained from RUDOLF GRAVE A. B., Stockholm; or Microchemical Service, Douglaston, N. Y.

sary angles. I have used such a sharpener for two years in connection with microchemical work. The glass knife, which should be of good steel, e. g., 1% chromium steel, is clamped in a block of hard wood (Fig. 3) in such a way that the edge protrudes just a little over the plain surface. By means of a carborundum stone (C) the knife is sharpened on one half of the edge, it not being necessary to take any special precautions during the procedure. After turning the knife around and sharpening the other half of the edge, one obtains an edge which makes it possible to scratch the finest capillaries. The parts M_1 and M_2 are movable and may be tightened with the screws S. It is also easy to sharpen knives of various sizes in this simple device.

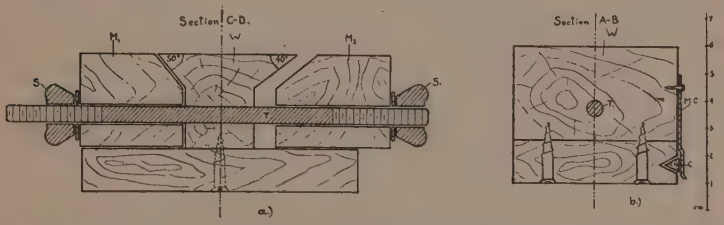


Fig. 3. Sharpening Block. a) Longitudinal Section A—B. b) Cross Section C—D. M_1, M_2, = Movable Parts. W = Center Section. T = Threaded Rod. M. C. = Metal Clamp. C = Carborundum Stone.

c. An Improvement in the Determination of Residues in the Micromuffle.

The determination of residues and metals in organic substances by the method of F. PREGL[7] using the micromuffle is not suitable for substances that tend to creep and spatter during ignition. A method worked out by H. I. COOMBS[8] overcomes the difficulties mentioned above in a very satisfactory way. But it seems from the recent literature that it has not come into general use, perhaps

[7] Die quantitative organische Mikroanalyse, III. Auflage, Berlin 1930, S. 182. F. PREGL-E. FYLEMAN, Quantitative Organic Microanalysis, II. Edition, Philadelphia 1930, p. 164.

[8] Biochemical Journal **21**, 404 (1927).

because the apparatus described looks much more complicated than the micromuffle.

I am using the ordinary micromuffle and a small device similar to the one suggested in the aforementioned paper. It consists of a cylinder made from platinum foil having a thickness of 0,04 mm., a diameter of 7,5 mm., i. e., a little less than the diameter of the horizontal tube of the micromuffle, and a length of 30 mm. To the end of this cylinder is welded a platinum wire 0,1 mm. in diameter and 15 mm. in length. Two millimeters of the wire's end are bent at a right angle, and the hook formed in this way holds the cylinder in the correct position in the horizontal tube of the micromuffle.

As mentioned by H. I. COOMBS, the cylinder is cleaned in the same way as the platinum boat, and both are weighed together against a counterpoise. All of the necessary sulfuric acid is added to the weighed substance at one time, the boat is pushed into the cylinder, and the cylinder is then placed in the micromuffle. Heating may be carried out very rapidly, often in half the usual time. Any particles of the substance which may creep or spatter out of the boat are collected in the cylinder, and all are finally weighed together. Since the cylinder weighs only 0,5 mg, it is inexpensive[9] and is easily made in the laboratory.

[9] It can be obtained from The American Platinum Works, Newark, N. J.

II. Electric Micromuffle.

By

Clement J. Rodden.

Microchemical Laboratories of Washington Square College,
New York University, New York.

(Eingelangt am 7. Januar 1935.)

The wire gauze on the horizontal tube of a Pregl micromuffle[1] was replaced by an electric heater made by winding No. 18 Nichrome wire (B. & S. gauge) around a porcelain form 9 cm. long which fitted over the horizontal tube (the hard glass horizontal tube should be replaced by quartz for best results, as the tube becomes red hot and is liable to bend); this wire was then covered with asbestos paper for insulation. The wire was spaced about 3 mm. on the tube. This heater was then connected in series, by means of a flexible insulated cord, with a 660 watt heater of the sun bowl type. This acted as a resistance and also served to heat the wire gauze on the vertical side arm. A snap switch was also placed in the circuit, and 110 volts A. C. was used as a source of power.

A 5 mg. sample of potassium acid tartrate and 1 drop of 1:5 H_2SO_4 was used. The boat was placed one third of the way into the heater, and the current turned on. After ten minutes the current was turned off, and the boat weighed in the usual manner. No spattering and little creeping was observed. K found: 20,70%. Theoretical: 20,79%.

The advantages are: first, an even heat is given over the whole surface so there is no spattering; second, no attention is required after turning on the current until the boat is removed. The heater may be slid off the tube and allowed to cool while the weighing is made.

---

[1] Die quantitative organische Mikroanalyse, III. Auflage, Berlin 1930, S. 182. F. Pregl-E. Fyleman, Quantitative Organic Microanalysis, II. Edition, Philadelphia 1930, p. 164.

III.

An Apparatus for the Thermal Decomposition of small Quantities of Materials in an inert Atmosphere.

By

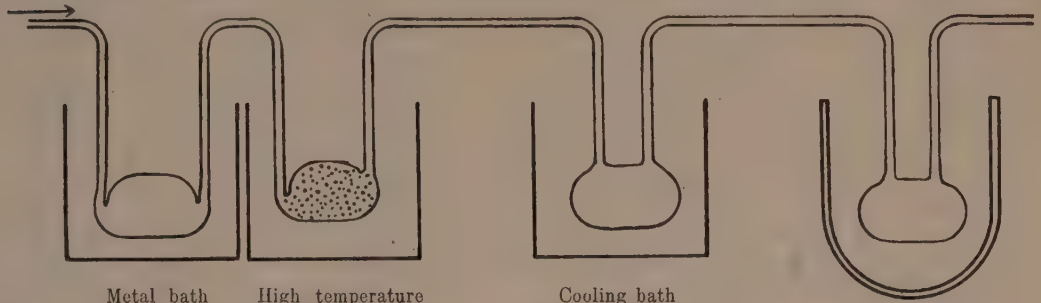
Richard A. Smith.

Chemical Laboratory of the Washington Square College of New York University, New York, N. Y.

(*Eingelangt am 19. Januar 1935.*)

In researches involving the action of high, definite temperatures upon small amounts of sterols, the author found it desirable to design a special apparatus. The diagram is almost completely self-explanatory. The sizes of the chambers depend upon the quantity of starting material, the period of time the gases are to be subjected to higher temperatures, and the quantities, variety, and natures of the products. The one piece glass apparatus may be constructed from a test tube or convenient length of glass tubing. However, the author preferred constructing it of several appropriate sized pieces of Pyrex tubing. The temperatures of the two heating baths and the cooling baths depend on the individual experiment. In one experiment performed with a cholesterol derivative, the first bath was held at 350°, the second at 525°, the first cooling bath was water at room temperature, and the second liquid air. The reaction ran very smoothly.

Hydrogen Apparatus for the Pyrolysis in an inert Atmosphere of small Qantities of Materials.



IV. An Apparatus for Micro Distillation.

By

Lawson V. Peakes, Jr.[1]

Laboratories of Industrial Biology, Massachusetts Institute of Technology.

(Eingelangt am 4. Februar 1935.)

The purpose of this paper is to describe an apparatus for fractionally distilling about 0,5 cc. of liquid. Although designed for use with a vacuum, it may be used quite satisfactorily at atmospheric pressure. With reasonable care it can be made to give as good or better results than the usual macro method using a Claisen flask. The apparatus is an improvement over those previously used in that (1) it requires no special technique for operation and (2) it can be used repeatedly instead of having to be constructed for each distillation.

The apparatus consists of a flask *A*, a condenser *C*, and a receiver *D*. The flask is made of 10 mm. (outside diameter) tubing with a bulb of about 1 cc. capacity blown at one end. A very slender thermometer is supported in the upper part of the flask by a charred cork. An Alvergniat-Chabaud thermometer with a stem 4 mm. in diameter was found to be excellent. Slightly larger thermometers may be used quite satisfactorily. The flask is connected to the condenser *C* by means of a 5 mm. interchangeable ground glass joint. The bulge in the tubing below this joint should be as small as possible to avoid trapping any condensate at this point. The condenser is placed at an angle of 60° with the horizontal to avoid this same trouble. An air condenser C′ is provided for use with high boiling materials. The receiver has two arms which can be rotated by means of an interchangeable ground glass joint. Fractions are separated in this way. A receiver having three arms has been used but is more difficult to construct

[1] Contribution No. 51 from the Department of Biology and Public Health, Massachusetts Institute of Technology.

as in most cases there is a tendency for the distillate to run down the center arm regardless of the position of the receiver.

The distillation is carried out in much the same way as when done on a macro scale. The heat is furnished by a mineral oil

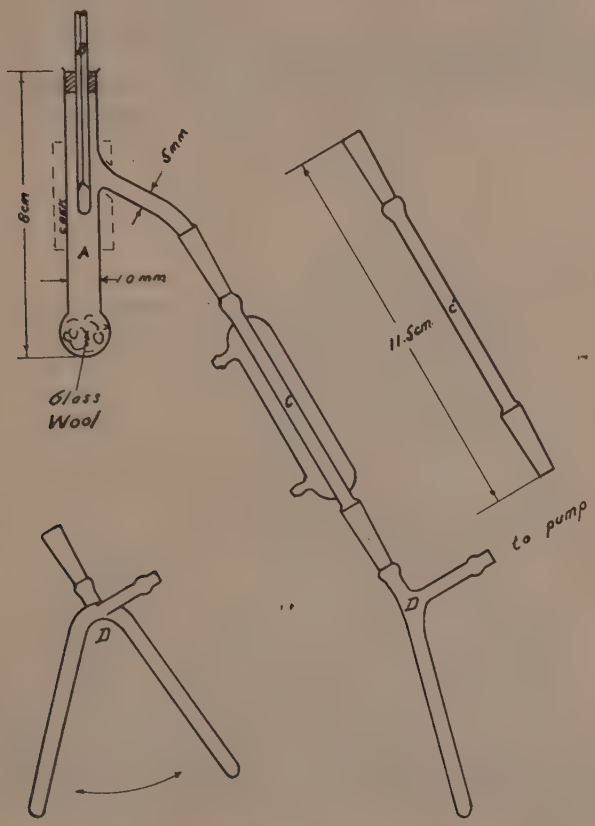


Fig. 1.

bath. Bumping is prevented by a pledget of glass wool placed in and extending slightly above the surface of the liquid to be distilled. This scheme proved much more satisfactory than drawing air through the liquid. After distillation the fractions are sealed off by applying the flame of a micro burner to the arm of the

receiver while the vacuum is still applied. It is a simple matter to seal on a piece of 5 mm. tubing for a new arm.

That the above apparatus gives accurate boiling points is shown by the boiling point curve of aniline taken by this means. The curve was plotted from data contained in the International Critical Tables. The points in the small circles were determined by the micro method.

When the apparatus was used at atmospheric pressures there was a tendency for the drops of distillate to remain in the small

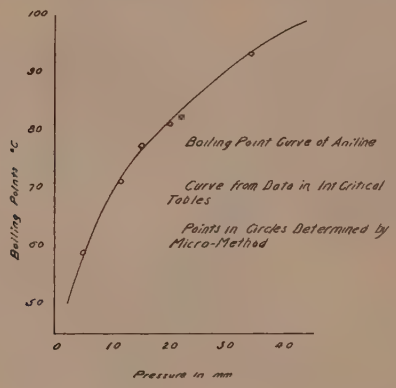


Fig. 2.

openings at the joints. This was reduced to a minimum by placing pieces of irregularly bent platinum wire in the openings at the joints. A mixture containing 30% acetone, 10% ethyl alcohol, and 60% n-butyl alcohol was separated by fractionally distilling several times. The volumes of the fractions were approximately in the correct ratios but there was considerable loss due to handling small amounts.

The author is grateful to A. A. MORTON of the Massachusetts Institute of Technology for his suggestions and interest during the development of this apparatus.

V. A Preheater in the Microanalytic Determination of Carbon and Hydrogen.

By

William F. Bruce

The Rockefeller Institute for Medical Research, Princeton, New Jersey.

(Eingelangt am 4. März 1935.)

A combustion train for the microanalytical determination of carbon and hydrogen has no need for a preheater when the apparatus is in constant use. When, however, this is not the case, difficulty in securing satisfactory blanks is encountered with distressing frequency. A preheater enables one to obtain excellent blank values with relative ease from an apparatus which has been idle for several weeks. In addition, one is free to use oxygen from any source, whether electrolytic or not; no artificial aging of the rubber tubing is necessary; laboratory air may be used without detriment; and volumes of gas larger than the standard may be used when necessary in the combustion. Pregl at first used a preheater, but finally discarded it because it offered little simplification and took too much space[1]. Böck and Beaucourt[2] have devised a preheater, which because of its expense and fragility has found little favor[3].

The need for a simple preheater has led to the development of one which takes a minimum of space, requires no expensive equipment, and is sturdy. The gas once preheated is delivered to the bubble counter without opportunity for subsequently picking up impurities. A 15×125 mm. side-arm hard glass test

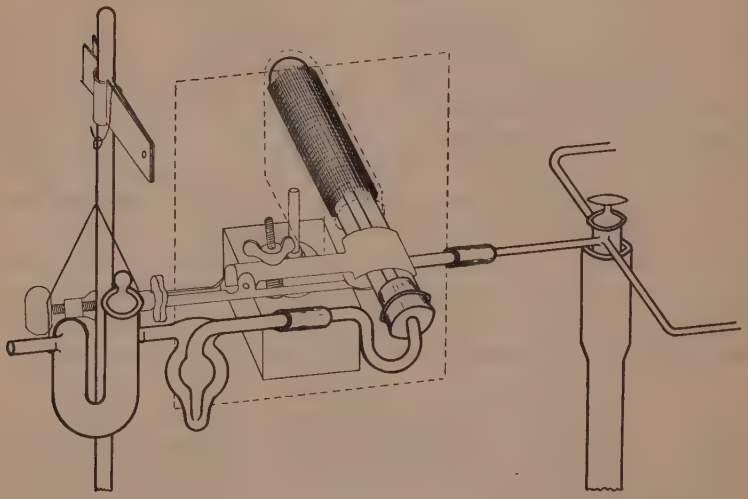
---

[1] Pregl, F., „Die quantitative organische Mikroanalyse", J. Springer, Berlin, p. 24 (1930).

[2] Böck, F., and Beaucourt, K., Mikrochemie, **6**, 133 (1928).

[3] Weygand, C., „Quantitative analytische Mikromethoden der organischen Chemie", Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, p. 85 (1931).

tube is half filled with wire form copper oxide. The lower half of the tube is wrapped with two layers of nichrome gauze. A hard glass 5 mm. tube, arranged to penetrate the copper oxide layer to the end of the test tube, is brought by an appropriate bend to a close glass to glass contact with the bubble counter arm, to which it is attached by rubber tubing. A one-hole stopper on the other limb of the hard glass tube closes the mouth of the test tube, and the side-arm is attached to the three-way cock. The end of the test tube with the wire gauze is a centimeter



higher than the end with the rubber stopper in order to lessen any contact of hot air with the rubber stopper, although any contamination from this source is destroyed in the preheater. A "tunnel" of asbestos (5×10 cm.) is hung over the wire gauze to protect the microburner, placed underneath, from air currents. The test tube penetrates a 20 by 30 cm. asbestos shield hung about half-way down the tube to protect the bubble counter and tube, as well as the rubber connections, from any radiation from the preheater. The tube may conveniently be supported near the

side-arm by a clamp attached to the same stand which holds the bubble counter.

The tube extends horizontally on the far side of the combustion train and is hence quite out of the way of ordinary manipulations. The combustion train is no longer with the preheater than with usual rubber connection. When the gauze is heated to dull redness about 2 cm. from the end, excellent blanks can soon be obtained once the tube is burned out, observing, meanwhile, the precaution of renewing all the absorbing materials when the apparatus has stood idle[4].

[4] PREGL, F., „Die quantitative organische Mikroanalyse", Berlin, p. 64 (1930).

VI. Ein Mikroschüttelapparat, gleichzeitig Rührvorrichtung für Mikrotitrationen.

Von

Karl Schwarz.

Aus dem I. Chem. Universitäts-Laboratorium in Wien.

(Eingelangt am 13. Mai 1935.)

Seinerzeit[1] wurde bei Titrationen im Tropfen ein Lautsprechersystem mit gutem Erfolg zum Mischen verwendet. Als sich vor kurzem die Notwendigkeit ergab, bei kinetischen Untersuchungen

Abb. 1.

in einem Volumen von der Größenordnung 0,1 cm^3 rasch gute Mischung zu erzielen, wurde wieder das alte Lautsprechersystem

[1] Mikrochem. **13**, 6 (1933).

zu diesem Zweck herangezogen. Der Erfolg war ein sehr günstiger, so daß diese einfache und billige Schüttelmaschine hier kurz beschrieben werden soll.

Der Hauptbestandteil der Schüttelmaschine ist ein älteres, sog. elektromagnetisches Lautsprechersystem, wie solche jetzt um ganz niedrigen Preis zu haben sind. An Stelle der Schallmembran ist ein 1 bis 1,5 mm starker Draht aus rostfreiem Stahl befestigt. Der Draht endet in einen Ring, dessen Durchmesser so gewählt ist,

Abb. 2.

daß die zylindrischen Schüttel- oder Titrationsgefäße gerade, ohne allzugroße Reibung, hindurchgehen. Die Schüttelgefäße werden mittels eines oder besser zweier Gummiringe (Abb. 1) befestigt, womit die ganze Apparatur fertig ist.

Abb. 2 zeigt die Verwendung zum Mischen und beim Titrieren. Betrieben wird das System mit dem gewöhnlichen 50 period. Wechselstrom. Reguliert wird mittels eines Schiebewiderstandes entspre-

chend der Schaltskizze (Abb. 3). Die Rührintensität kann so in den weitesten Grenzen reguliert werden. Wie Versuche zeigten,

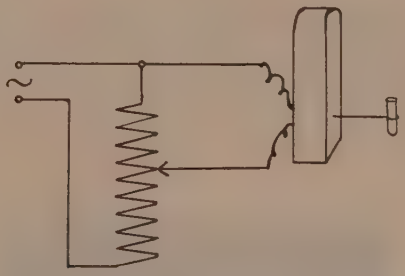


Abb. 3.

können auf diese Weise noch Flüssigkeitsmengen bis etwa 0,5 cm^3 ausgiebig gerührt werden.

VII.

Ein modifiziertes Siedegefäss des Apparates für mikro-ebullioskopische Molekulargewichtsbestimmung nach Pregl.

Von

Adolf Režek.

Medizinisch-chemisches Institut der Universität in Zagreb.
Vorstand: Prof. Dr. Fran Bubanovic.

(Eingelangt am 27. Mai 1935.)

Das Siedegefäß des Apparates für die mikro-ebullioskopische Molekulargewichtsbestimmung nach F. Pregl hat bekanntlich die Form, die auf Abb. 1 wiedergegeben ist[1].

Zum Zwecke genauerer Bestimmungen ist es unter anderem notwendig, daß die Luftmasse, die sich im Apparat selbst befindet, auf konstanter Temperatur gehalten wird und daß auch das Lösungsmittel gut gekühlt wird[2]. Auf diese Weise wird ein gleichmäßiges Sieden des Lösungsmittels erzielt und Temperaturschwankungen über $\pm$ 0,002° C vermieden. Die Inbetriebsetzung der Apparatur, bezw. die Erreichung eines ruhigen Siedens bereitet keinerlei Schwierigkeiten. Demgegenüber ist jedoch das Einführen der pastillenförmigen Substanz in den Apparat gewöhnlich mit großen Schwierigkeiten verbunden. So hat das tiefe Einführen der Substanz mittels des Einwerfers in das Einwurfsrohr eine teilweise

[1] Die Quantitative Organische Mikroanalyse II. Aufl. Berlin. 1930. S. 227. Außer dieser Abbildung befindet sich im Pregl'schen Buch auch eine perspektivische Wiedergabe der gesamten Apparatur. Aus dieser Abbildung ist zu ersehen, daß das Siedegefäß von runder Form ist. In verschiedenen Instituten aber, die ich besucht habe, so z. B. auch im Mediz.-chem. Institute in Graz, habe ich nur die in Abb. 1 wiedergegebene Form des Siedegefäßes vorgefunden.

[2] An dieser Stelle möchte ich erwähnen, daß der Kühler, den ich verwendete, nicht mit einem eingeschmolzenen Platinstäbchen versehen war, sondern daß der Kühler nur etwas stärker abgebogen war. Es ist jedoch wichtig, den Kühler so zu befestigen, daß das gebogene Ende die Gefäßwand ständig berührt.

Abkühlung und Kondensation des Lösungsmittels am Einwerfer selbst zur Folge. Diese kleinen Mengen von kondensierten Lösungsmittel benetzten jedoch sehr oft die Öffnung des Einwerfers und auch die Oberfläche der Pastille selbst. Infolgedessen gelingt es dann nur sehr schwer, die Pastille einzuwerfen, und wenn dies auch gelingt, so bleibt die Pastille sehr oft noch im Rohre, manchmal auch tiefer am Gefäß, besonders oft jedoch am Thermometer haften. In diesem Falle erfolgt die Auflösung der Substanz nicht glatt und auch das gleichmäßige Sieden des Lösungsmittels wird

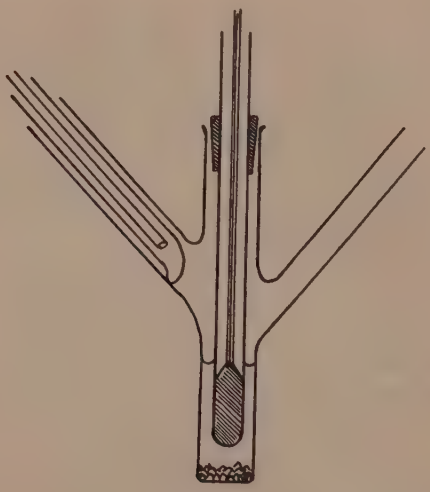


Abb. 1.

ungünstig beeinflußt. Daher ist die Bestimmung unter solchen Verhältnissen gewöhnlich unzuverlässig, bzw. zu verwerfen.

Im Verlaufe vieler mit diesem Apparate ausgeführten Bestimmungen beobachtete ich, daß die größten Schwierigkeiten beim Einwerfen der Substanz daher stammen, daß der Abstand zwischen dem Thermometer und der Gefäßwand sehr klein ist, so daß der Thermometer fast die ganze Einmündung des Einwurfrohres in das Lösungsmittel enthaltende Gefäß verschließt. Demgegenüber ist jedoch der Abstand zwischen dieser Einmündung und der Oberfläche des Lösungsmittels ziemlich groß, so daß das Lösungsmit-

tel selbst, wenn es siedet, nur schwer die Einmündungsöffnung und daher auch die eventuell in ihrer Nähe an der Gefäßwand haften gebliebene Pastille erreichen kann.

Diesen Verhältnissen Rechnung tragend, habe ich die Form des Siedegefäßes so umgeändert, daß unmittelbar vor der Einmündung des Einwurfrohres in das Lösungsmittelgefäß eine kleine seitliche Erweiterung angebracht wurde, die bis zur Oberfläche des Lösungsmittels herabreicht. Auf Abb. 2 ist die Form des so abgeänderten Gefäßes wiedergegeben.

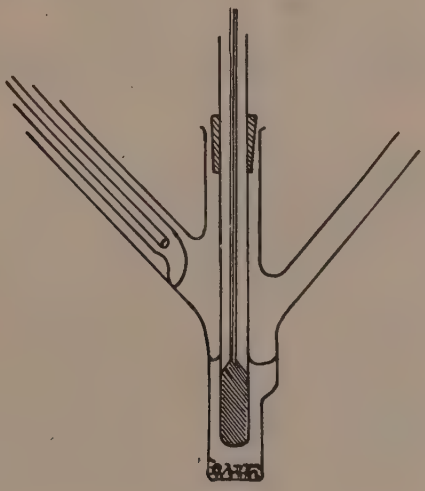


Abb. 2.

Durch diese seitliche Erweiterung des Siedefäßes sind keine weiteren Veränderungen der übrigen Apparateteile verbunden. Beim Einwerfen der Substanz wird der Einwerfer mit der Pastille so tief in das Einwurfsrohr eingeführt, daß seine Öffnung fast den oberen Rand der Erweiterung erreicht und sodann wird erst die Pastille eingeworfen.

Durch diese geringfügige Abänderung der Form des Siedegefäßes ist die Arbeit mit diesem, im übrigen sehr genau arbeitenden Apparate viel angenehmer und die Zahl der mißlingenden Versuche, die durch die oben angeführten Unzulänglichkeiten verursacht sind, wird herabgesetzt.

Mitteilungen über Vorträge mikrochemischen Inhaltes etc.

Bericht über die 89. Tagung der American Chemical Society. New York, 20.—27. April 1935 (Mikrochemie).

Von H. K. Alber, New York.

(Eingelangt am 27. Mai 1935.)

Die American Chemical Society veranstaltete in der Zeit vom 20.—27. April 1935 in New York ihre 89. Zusammenkunft, welche in Verbindung mit der Feier des 300. Jahrestages der Gründung der amerikanischen chemischen Industrie einen äußerst erfolgreichen Verlauf nahm. Die große Anzahl der Chemiker (gegen 8000) von allen Teilen des Landes und das überaus reichhaltige wissenschaftliche Programm mit der Verlesung von gegen 1000 Abhandlungen der reinen und angewandten Chemie sprechen für sich selbst.

Für die Leser dieser Zeitschrift dürften aber die Ereignisse von besonderem Interesse sein, die im Zusammenhange mit Mikrochemie stehen. Auf Einladung der Redaktion der „Mikrochemie" sei hier ein zusammenfassender Bericht gegeben, der entsprechend kurz gehalten werden kann, da die meisten der Abhandlungen in amerikanischen Zeitschriften zum Abdruck gelangen werden.

Wenn man sich der Tagung des Vereines Deutscher Chemiker in Wien, Pfingsten 1931, erinnert, so war einer der Glanzpunkte dieser Veranstaltung die Aufnahme mikrochemischer Abhandlungen in das allgemeine Programm, was gleichzeitig als eine Ehrung Österreichs als Wiegestätte der wichtigsten und grundlegenden Ideen auf mikrochemischem Gebiete aufzufassen war. Ein anderer Markstein für die Entwicklung der Mikrochemie außerhalb Österreichs dürfte die Tagung der A. C. S. sein, da hier zum erstenmale in der Geschichte dieser Gesellschaft ein Vormittag für ein Symposium über die wichtigsten Fortschritte in der mikrochemischen Analyse gewidmet wurde. Dieses allgemeine Programm, sowie eine große Anzahl mikrochemischer Abhandlungen waren in den Rahmen der Gruppe für physikalische und anorganische Chemie eingeschlossen.

Das Interesse war über alle Erwartungen hinaus groß; jedenfalls größer, als es im allgemeinen durch eine solche Gruppenveranstaltung hervorgerufen wird. Tatsächlich war der in Aussicht genommene Vortragssaal zu klein und man war kurz vor Beginn des Symposiums gezwungen, den Kleinen Ballsaal

des Hotel Pennsylvania als Verhandlungssaal zu wählen. Auch dieser erwies sich trotz seiner 800 Sitze teilweise als zu klein, so daß man mit einer ungefähren Teilnehmerzahl von 1000 rechnen kann.

Als bemerkenswert möge hervorgehoben werden, daß mehrere Schüler von EMICH und PREGL mit den allgemeinen Vorträgen am Vortragspult erschienen.

Dr. N. H. FURMAN, Chairman der Gruppe für physikalische und anorganische Chemie, begrüßte die Anwesenden und übergab nach einigen Dankesworten für die gründlichen Vorarbeiten und die Ausarbeitung des Programmes den Vorsitz an Dr. B. L. CLARKE, Bell Telephone Laboratories, New York. Dieser legte die Gründe dar, welche die Abhaltung eines mikrochemischen Symposiums in diesem Zeitpunkte als wichtig und wünschenswert erscheinen ließen, und gab die Grundlagen für die Aufstellung des Programmes an.

Professor Dr. A. A. BENEDETTI-PICHLER, Washington Square College, New York University, langjähriger Mitarbeiter von F. EMICH, sprach als erster über „Allgemeine Mikrochemie". Dr. H. K. ALBER begleitete den Vortrag mit Experimenten in der Mikroprojektion.

Mikrochemie wird als die systematische Darlegung aller jener Arbeitsmethoden — oder kurz der Arbeitstechnik — definiert, welche die Ausführung chemischer Experimente mit wesentlich kleineren Mengen als in der üblichen Laboratoriumsarbeit ermöglicht. Die Arbeits- und Beobachtungsmethoden müssen sich mit abnehmender Größe der Probe ändern. Mehr als $^9/_{10}$ aller mikrochemischer Methoden sind als mikroanalytische Verfahren ausgebaut, wobei sich die Probemengen zwischen 50 mg und 0,001 mg und weniger bewegen. Die Mengen hängen in erster Linie von der Natur der Substanz und dem zu lösenden Problem ab. Proben von 1 mg Gewicht können mit den heute bekannten Standardverfahren grundsätzlich leicht analysiert werden.

EMICH's Arbeiten haben unter anderem der quantitativen Mikroanalyse einen wesentlichen Impuls gegeben, aber auch für die qualitative Mikroanalyse sind die von ihm entwickelten Methoden bis heute teilweise Standardmethoden geblieben. Es werden in diesem Zusammenhang nicht nur die Verfahren des Arbeitens in den Spitzröhrchen, in den ausgezogenen Röhrchen und das Arbeiten in den Enden von Gespinstfasern beschrieben und in der Mikroprojektion vorgeführt, sondern auch die älteren Methoden des Arbeitens auf dem Objektträger erwähnt und durch Lichtbilder erläutert. Hiezu kommen unter anderem auch Teile aus dem Lehrfilm des Sprechers zur Anwendung. Ein allgemeines Schema für die qualitative und halbquantitative anorganische Analyse wird erwähnt, welches den Hauptteil des in Kürze erscheinenden Buches des Sprechers über „Einführung in die Mikrotechnik der anorganischen qualitativen Analyse" darstellt.

Der Wert von allgemeinen Unterrichtskursen in der Handhabung kleiner und kleinster Substanzmengen wird besonders betont und der Erfolg angeführt, der mit solchen Kursen seit 1930 an der New York University erzielt wurde. Der spezielle Wert für den Studenten liegt in dem Zwange, denken und beobachten zu lernen. Es ist gelungen, den Unterricht in Mikrotechnik auch chemisch noch nicht sehr ausgebildeten Studenten (undergraduate students) in

großen Klassen mit bis 50 Teilnehmern zugänglich zu machen, einerseits durch sehr billige Ausstattung der Laboratoriumsbehelfe, so daß jeder Student seine eigenen Apparate hat, andererseits durch die Anwendung der besten Unterrichtshilfsmittel, wie Mikroprojektion, ausführliche Lehrfilme usw. Genauere Einzelheiten über die Probleme im Unterricht der Mikromethoden können einem Artikel entnommen werden, der in der „Mikrochemie" erschienen ist[1].

Anschließend sprach Professor Dr. J. B. NIEDERL, Washington Square College, New York University, ein Schüler PREGL's und EMICH's, über „Angewandte Mikrochemie".

In der kurzen zur Verfügung stehenden Zeit versuchte der Sprecher das schon sehr ausgedehnte Gebiet der angewandten Mikrochemie an Hand von Einzelbeispielen und allgemeinen Übersichten zur Darstellung zu bringen. Die „Mikrogramm-Verfahren" stellen zurzeit etwa die Grenze für die Leistungsfähigkeit der Methoden der qualitativen anorganischen und organischen Mikroanalyse dar. Für die organische qualitative Analyse sind derzeit Versuche im Gange, eine systematische Auffindung der: „Order, Genus, Specie" (Elementar-, Gruppen- und spezifischer Nachweis) nach dem Verfahren von S. P. MULLIKEN und anderen auf kleine Substanzmengen zu übertragen. Für die quantitative Analyse kommen heutzutage vorwiegend die „Milligramm-Verfahren" in Betracht, sofern man die gewichtsanalytischen und maßanalytischen Verfahren der anorganischen und organischen Analyse berücksichtigt. Die Filterstäbchenmethode und die Elektrolyse, sowie die verschiedenen Verfahren der organischen Elementaranalyse, für die Bestimmung von C, H, N, S, P, Halogenen, Metallen, Molekulargewichten und Atomgruppen, werden kurz besprochen und Verbesserungen über die Originalmethoden aufgezeigt. Noch größere Substanzmengen, Zentigramme, müssen für die Isolierung und die Reinigung von Verbindungen in Verwendung genommen werden, wobei sich diese Methoden, besonders in der organischen Chemie, als unersetzbar erwiesen haben. Als spezielle Beispiele werden die Destillation und die Schlierenmethode von EMICH angeführt.

Der Zeitpunkt ist schon gekommen, in dem ein näheres Eingehen auf den Unterricht in organischer Mikroanalyse wichtig erscheint. Für die Kurse an der New York University in der Graduate School (fortgeschrittene Studenten), eingeführt 1925, offiziell aufgenommen 1928, wurde ein besonderer Unterrichtsgang erprobt, der im weitesten Maße die Bedingungen an der Universität und die Vorbildung der Studenten berücksichtigt. Der Vergleich mit dem Unterrichte in den Pflegestätten der Mikrochemie in Europa wird gezogen und die Unterschiede aufgezeigt. Diese Kurse sind auch vom ökonomischen Standpunkte aus sehr interessant und vorteilhaft, da die an der Universität in den Forschungsarbeiten gefundenen Substanzen von den Studenten rasch analysiert werden können, wodurch nebenbei das Interesse an der Arbeit erhöht wird.

In der für die Diskussion vorgesehenen Zeit wurde vom Vorsitzenden das folgende Telegramm verlesen, das nach einstimmiger Annahme durch die Teilnehmer an Professor Dr. F. EMICH in Graz gesendet wurde. "We, the members

[1] Mikrochemie, **17**, 320 (1935).

of the first microchemical symposium of the American Chemical Society, send sincere greetings to you, the great master of microchemistry. Sincerly, B. L. CLARKE, Chairman."

Der Altmeister der chemischen Mikroskopie in U. S. A., Professor E. M. CHAMOT, Cornell University, Ithaca, N. Y., richtete auf Aufforderung des Vorsitzenden hin und durch den allgemeinen Beifall der Versammlung veranlaßt, die folgende Ansprache an die Teilnehmer des Symposiums:

„Ich fühle mich durch den Beifall sehr geehrt, möchte es aber nicht versäumen, diese Anerkennung auf BEHRENS zurückzuführen, der mir die Kenntnisse in der Mikrochemie vermittelte. Ich hatte die Ehre und das besondere Vorrecht, der erste von BEHRENS Schülern zu sein, was einschließt, daß ich sogar auf die Fertigstellung seines Laboratoriums warten mußte. Ich verbrachte die Sommermonate 1897—98 in Delft und arbeitete unter seiner Anleitung die verschiedenen Methoden durch. Die Bezeichnung chemische Mikroskopie soll gebraucht werden, um den Unterschied gegenüber der allgemeinen Mikrochemie anzuzeigen. Viele neue Anwendungen für die Mikroskopie sind in der Industrie gefunden worden; es ist eine Tatsache, daß alle Industrien die chemische Mikroskopie in der einen oder anderen Art benützen und verwerten. Es kann nicht genug betont werden, wie vorteilhaft diese Anwendungen sind, und besondere Aufmerksamkeit soll der Möglichkeit gewidmet werden, kleine Mengen Materials handzuhaben, wodurch viel an Zeit, Geld und Platz gespart wird."

Die folgenden Vorträge umfaßten spezielle Methoden und spezielle Anwendungen mikrochemischer Methoden. Professor Dr. C. W. MASON, Cornell University, Ithaca, Mitarbeiter von Professor E. M. CHAMOT, berichtete über „Chemische Mikroskopie" und begleitete seinen Vortrag mit einer außerordentlich reichhaltigen Anzahl von Mikroprojektionen.

Das Mikroskop und seine Anwendung für chemische Arbeiten ist heute allgemein anerkannt und die Vorteile, die damit erzielt werden können, sind zahlreich. Die Grundlage für die Identifizierung der einzelnen Elemente, Verbindungen oder technischen Produkte ist die Beobachtung der optischen Eigenschaften der kristallinen Materie. Die Mikroprojektion im polarisierten Lichte zeigt die verschiedenen Möglichkeiten der Erkennung einzelner Eigenschaften, wie z. B. die Bestimmung des Brechungsvermögens, der Kristallgruppen usw. Zugleich wird dadurch der Beweis erbracht, daß diese Methoden rasch sind und eine wertvolle Hilfe für die Charakterisierung einer Substanz darstellen. Die Anwendung chemischer Nachweise ist nicht unbedingt erforderlich, da in vielen Fällen die Angaben, die mit dem Mikroskop allein erhalten werden können, ausreichend sind, um das gestellte Problem zu lösen. Der Wert des Unterrichtes in diesen Methoden für den Studenten und die Vorteile für den Unterricht selbst werden besprochen.

Aber nicht nur rein chemische Fragen können mit dem Mikroskop gelöst werden, sondern es stellt auch in der physikalischen Chemie ein wertvolles Hilfsmittel für die Untersuchung von typischen Vorgängen, wie Phasenänderungen usw., dar, wofür einige Beispiele gebracht werden. An Hand von Schmelzvorgängen, Versuchen mit flüssigen Kristallen und verschiedenen anderen Bei-

spielen wird der Wert der mikroskopischen Experimente gezeigt. Bedeutend exaktere und langwierigere Studien (z. B. mit Röntgenstrahlen) an binären und ternären Systemen werden durch mikroskopische Untersuchungen beleuchtet und rasch bestätigt.

Der nächste Sprecher, Professor A. O. GETTLER, Washington Square College, New York University, berichtete über „Mikrochemische Methoden in der Toxikologie" und zeigte die verschiedenen Apparate in natura, sowie eine Sammlung von in praktischen Fällen isolierten Giften.

Ein interessantes Problem war der exakte Nachweis, ob Äthylalkohol in menschlichen Organen normaler Weise vorhanden ist oder nicht. Keiner der bisherigen Untersucher, mit Ausnahme von TAYLOR (1913), benützte einen spezifischen Nachweis. Eine spezielle Mikrotechnik hatte für eine befriedigende Lösung dieser Frage verwendet zu werden, da ein Gehirn von 1500 g nur etwa einen halben Tropfen Alkohol enthält.

Die Anwendung von EMICH's grundlegenden Verfahren der Mikrofraktionierung im Fraktionierröhrchen und der Bestimmung des Siedepunktes der einzelnen Fraktionen schien der gangbarste Weg zu sein. Durch Anpassung, der diesem Verfahren zugrunde liegenden Ideen auf die größeren Flüssigkeitsmengen wurde in Zusammenarbeit mit BENEDETTI-PICHLER und NIEDERL der Alkohol durch stufenweise fraktionierte Destillation, unter Vermeidung aller Kork- und Gummiverbindungen, isoliert. Über die genaueren Einzelheiten dieser Arbeiten, welche eine sehr schöne Vereinigung der Mikrotechniken EMICH's und PREGL's beinhalten, kann in dieser Zeitschrift (Band XI) nachgelesen werden.

Leicht flüchtige Flüssigkeiten, wie Äthylchlorid, Äthylenchlorid, Propylenchlorid, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Äther, Chloroform usw., werden heute ganz allgemein als Lösungsmittel verwendet, wie in Putzmitteln und Kühlflüssigkeiten. Eine Anzahl von Todesfällen ist jährlich auf die Einatmung der Dämpfe solcher Flüssigkeiten zurückzuführen. Die Mengen, die in Gehirn, Leber, Lunge oder Blut nach Eintritt des Todes gefunden werden, sind relativ gering. Die Grenzen liegen zwischen 0,1 bis 0,6 ccm in 500 g organischen Gewebes. Auch hier ist die Anwendung von Mikromethoden für die Isolierung und Identifizierung eine Notwendigkeit geworden.

Die Erfahrungen, welche bei der Isolierung des Äthylalkoholes aus menschlichen Organen gewonnen wurden, werden für die Konstruktion eines kombinierten Mikrodestillations- und Mikrofraktionierapparates verwertet, mit welchem 0,05 ccm der flüchtigen Flüssigkeiten aus 500 g Gewebe isoliert werden können. Die Charakterisierung der Substanz erfolgt durch Bestimmung des Siedepunktes und des Molekulargewichtes oder durch Elementaranalyse usw. Einige praktische Fälle, in welchen die Personen an den Folgen der Einatmung der Dämpfe dieser organischen Flüssigkeiten starben, werden beschrieben und darauf hingewiesen, daß die Anwendung der Technik der Mikrodestillation eine einwandfreie Feststellung der Todesursache ermöglicht.

Das Thema „Abänderungen der Methoden PREGL's für die Analyse von festen Brennstoffen" wurde dann von W. R. KIRNER, Carnegie Institute of Technology, Pittsburgh, ebenfalls ein Schüler PREGL's, behandelt.

Vor einigen Jahren wurde dem Kohlen-Forschungs-Laboratorium des Carnegie Institute of Technology eine Mikroabteilung angegliedert. Eine ganze Reihe von praktischen Erfahrungen wurde bei der Mikroanalyse von festen Brennstoffen gewonnen, welche zu gewissen Abänderungen der Standardmethoden PREGL's führten. Diese Abänderungen sind notwendig, weil man es hier nicht mehr mit analysenreinen Substanzen und einheitlichen Stoffen zu tun hat. In den zu analysierenden Proben sind mineralische Bestandteile, Feuchtigkeit usw. vorhanden, es bilden sich bei der Verbrennung leicht Kokse, welche einer vollständigen Verbrennung hartnäckig widerstehen, und die festen Brennstoffe sind praktisch in allen Lösungsmitteln unlöslich. Eines der wichtigsten Probleme ist die Gewinnung einer guten Durchschnittsprobe der Kohle, worüber schon STREBINGER und RADLBERGER berichtet haben. BENEDETTI-PICHLER hat diese Frage sowohl theoretisch, als auch praktisch gründlich durchgearbeitet und seine Resultate können durch zahlreiche Analysen aus der Praxis bestätigt werden. Im Näheren wird die Bestimmung der Feuchtigkeit besprochen, die C- und H-Bestimmung, wobei sich die Vorschaltung eines Platinkatalysators vor die Universalfüllung als notwendig für die Erzielung korrekter C-Werte erweist, die N-Bestimmung nach der DUMAS-Methode, die S-Bestimmung usw. Eine Reihe von Verbesserungen und Vereinfachungen wird getroffen, die sich allgemein in der Analyse von festen Brennstoffen bewähren. Es wird hervorgehoben, daß für die Brennstoffanalyse rasche und genaue mikromaßanalytische Methoden wichtig sind und daß besonders für eine gute maßanalytische Schwefel-Bestimmung ein dringendes Bedürfnis besteht.

Eine Abhandlung über „Katalysen- und induzierte Reaktionen in der Mikrochemie" von I. M. KOLTHOFF und R. S. LIVINGSTON, University of Minnesota, wurde in Abwesenheit der Autoren verlesen.

Katalysen- und induzierte Reaktionen finden vielfache Anwendung in der analytischen Chemie, besonders in der qualitativen und quantitativen Mikroanalyse. Man muß aber große Sorgfalt in der Auswahl solcher Verfahren walten lassen, besonders mit Rücksicht auf die Spezifität und allgemeine Anwendbarkeit (Grenzen).

An Hand eines einfachen Beispieles werden die allgemeinen theoretischen Grundlagen der homogenen Oxydations-Reduktions-Katalyse kurz erläutert. Man kann die besten Katalysatoren für ein gegebenes System in einfacher Weise auswählen. Da wir aber noch nicht über genügend Angaben verfügen, ist die Auswahl noch immer eine mehr oder minder empirische. Dasselbe gilt für die induzierten Reaktionen, Kettenreaktionen und die negative Katalyse.

Die theoretischen Grundlagen für die induzierten Fällungen sind verschieden von der Induktion in homogenen Systemen, wofür einige praktische Beispiele gebracht werden.

Schließlich werden der mehr oder weniger spezifische Charakter und die Grenzen der Katalysen- und induzierten Reaktionen bei Anwendung auf Probleme der qualitativen und quantitativen Mikroanalyse aufgezeigt. Auf die katalytischen Eigenschaften von Silber, Kupfer und Quecksilber und auf einige neuere Reaktionen mit diesen Elementen wird näher eingegangen.

Frank Schneider, Rutgers University, New Brunswick. N. J., behandelte das Thema „Mikrochemie in der Industrie".

Mikromethoden sind allgemein anwendbar für alle Arbeiten im chemischen Werkslaboratorium. Der Sprecher bringt eine sehr interessante Aufstellung und Übersicht, aus der entnommen werden kann, in welch verschiedenartigen Industrien diese Methoden schon Aufnahme gefunden haben. Es ist ganz erstaunlich und klingt in diesem Zeitpunkte fast unwahrscheinlich, daß sich schon so viele amerikanische Firmen der Mikromethoden in ihren Untersuchungslaboratorien für Forschungsarbeiten und für die tägliche Routineanalyse bedienen. Weiterhin wird auf Grund gesammelter Daten angeführt, inwieweit sich die Mikromethoden mit Rücksicht auf die industrielle Laboratoriumsarbeit noch zu entwickeln haben werden und wo Verbesserungen angebracht werden können.

Der allgemeine Wunsch nach einem regen Austausch von Ideen und Erfahrungen zwischen den einzelnen Untersuchungslaboratorien und das Bedürfnis nach einer Zentralstelle, an der Ratschläge eingeholt werden können, hat zur Bildung einer mikrochemischen Gesellschaft geführt, über die weiter unten noch genauere Angaben gemacht werden.

Nun übernahm Dr. N. H. Furman wiederum den Vorsitz, um Dr. B. L. Clarke Gelegenheit zu geben, seinen Vortrag zu halten. Das Thema war „Die Rolle der analytischen Chemie in der industriellen Forschung. II. Mikroanalyse" von B. L. Clarke und H. W. Hermance, Bell Telephone Laboratories, New York, N. Y.

In der chemisch-analytischen Abteilung der Bell Telephone Laboratories war im Jahre 1929 eine spezielle Unterabteilung für die Anwendung von Mikrotechnik im weitesten Sinne, nach den klassischen Methoden von Emich und Pregl, auf industrielle Probleme gegründet worden. Dies war wohl der erste Versuch in dieser Art in den U. S. A. und eine Pioniertat. Über die ursprünglichen Absichten hinausgehend, sind dann immer mehr und mehr spezielle Arbeitsmethoden aufgenommen und entsprechend den vorhandenen Problemen ausgearbeitet worden. Die grundsätzlichen Bedingungen, die eine solche mikrochemische Abteilung im Rahmen eines gut organisierten analytischen Laboratoriums erfüllen muß, werden angeführt. Mehr als 30% aller in der analytischen Abteilung einlaufenden Proben werden nunmehr schon in der mikrochemischen Abteilung analysiert; viele Probleme, die man sonst gar nicht in Angriff hätte nehmen können, sind hier gelöst worden. Natürlich ist es notwendig, immer wieder neue Apparate und neue Arbeitstechniken zu entwickeln und zu überprüfen, bevor eine so verhältnismäßig schwierige Frage zur allgemeinen Zufriedenheit gelöst werden kann.

Der Sprecher beschreibt eingehend den Aufbau dieses Laboratoriums, das ein Musterstück einer mikrochemischen Arbeitsstätte mit einem Minimum an Platzbedürfnis vorstellt. Die Einrichtung mit ihren sehr praktischen Einzelheiten und die Unterteilung des Raumes in verschiedene Arbeitsplätze, wie „mikrurgischer" Teil (Isolierung der Proben, deren Vorbereitung für die chemische Analyse, Arbeiten mit dem Mikroskop und Mikromanipulator), maßanalytischer Teil, Elektrolysen-Teil, Teil für Erhitzungsvorgänge usw., werden

in Lichtbildern und Zeichnungen vorgeführt. Einige Beispiele für die Art der Probleme, die jeden Tag in der Abteilung einlaufen, werden gegeben und die Apparate beschrieben, welche sich schon bewährt haben, wie z. B. Mikrodestillationsapparate, Mikrofiltrationen, Sublimations- und Schmelzpunktapparate usw. Nach den Angaben, die in diesem Vortrage gemacht werden, dürfte es für Betriebe der verschiedensten Art verhältnismäßig einfach sein, ähnliche mikrochemische Abteilungen zweckentsprechend aufzustellen.

Im Anschlusse an diese so erfolgreiche Vormittagssitzung vereinigten sich eine Reihe von Mikrochemikern, 55 an der Zahl, zu einem gemeinsamen Mittagsessen. Dieses war auf Anregung von Dr. R. T. K. CORNWELL, einem Schüler PREGL's, durch Dr. A. A. BENEDETTI-PICHLER und W. F. SPIKES unter dem Titel „Treffen der Schüler EMICH's und PREGL's" vorbereitet worden. Obgleich nur 15 Anwesende dieser Bezeichnung entsprechen konnten, so war doch der größte Teil der Anwesenden in der zweiten oder dritten Generation mit diesen Altmeistern der Mikrochemie in Verbindung. Professor E. M. CHAMOT erzählte in sehr humorvoller Weise über seine Erlebnisse in BEHREN's Laboratorium in Delft, wo zu gleicher Zeit KLEY Assistent war. Er meint, daß diese Zeit ausschlaggebend für die Entwicklung seines „chemisch-mikroskopischen Sinnes" gewesen sei.

Auf Veranlassung von Dr. BENEDETTI-PICHLER wurden zwei Begrüßungsschreiben an Professor Dr. F. EMICH und dem Nachfolger in PREGL's Institut, Dr. H. LIEB, in Graz verfaßt und von den Anwesenden unterzeichnet.

Anläßlich dieses Zusammentreffens wurde auch die Gründung der Microchemical Society besprochen, welche in einem ersten Versuch möglichst viele der mikrochemisch interessierten Chemiker in den U. S. A. vereinigen will. Es soll dies eine Organisation sein, welche später eventuell als eine Untergruppe in die American Chemical Society aufgehen soll. Als Leiter der Vereinigung wurden bisher ernannt:

Präsident: A. A. BENEDETTI-PICHLER; Sekretär: FRANK SCHNEIDER; Vizepräsident für den östlichen Teil der U. S. A.: W. R. KIRNER, Pittsburgh; Vizepräsident für den westlichen Teil der U. S. A.: P. L. KIRK, University of California. Prof. E. M. CHAMOT erklärte sich bereit, im Beirat eine Stelle zu übernehmen.

Eine der Hauptaufgaben dieser Gesellschaft wird die Gründung von mikrochemischen Ortsgruppen in den einzelnen Städten sein, so daß nach einiger Zeit wirklich die Möglichkeit zum persönlichen Austausch von Gedanken und Erfahrungen gegeben sein wird. Dies ist nunmehr neben dem Microchemical Club of Great Britain die zweite Vereinigung, welche die Interessen der Mikrochemie vertritt.

In der Nachmittagssitzung der Gruppe für physikalische und anorganische Chemie, Verhandlungsthema: Analytische Chemie, behandelten 12 von den 16 Vortragenden Probleme, die sich mit der Messung kleiner Stoffmengen befassen. An die ersten dieser Vorträge schloß sich ein so lebhafter Gedankenaustausch an, daß späterhin die Zeit für die Diskussionen vom Vorsitzenden, Dr. F. N. FURMAN, reduziert werden mußte.

W. R. Kirner, Carnegie Institute of Technology, Pittsburgh: „Die direkte und gleichzeitige Mikrobestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff in reinen Verbindungen, die auch Stickstoff und Schwefel enthalten."

In Fortsetzung der schon veröffentlichten Untersuchungen wird der Einfluß der Gegenwart von Stickstoff und Schwefel auf die direkte Mikrobestimmung des Sauerstoffes in organischen Verbindungen behandelt. Zur Analyse gelangten Substanzen mit fünf verschiedenen Typen von Stickstoffbindungen und mit zwei verschiedenen Typen von Schwefelbindungen. Aus den Resultaten kann entnommen werden, daß sich die N-Verbindungen in zwei Gruppen unterteilen, die verschiedene Verbrennungseigenschaften aufweisen. Das Verhalten des Schwefels und des Stickstoffes in den Verbindungen wird besprochen und eine Arbeitshypothese aufgestellt, welche die bisherigen Resultate erklärt.

B. L. Clarke, L. A. Wooten und C. H. Pottenger, Bell Telephone Laboratories, New York, N. Y. „Eine rasche Methode für die Bestimmung des Schwefels in ferromagnetischen Legierungen."

Es wird eine Methode beschrieben, mit der 0,005 bis 0,020% Schwefel in Eisenlegierungen mit hohem Nickelgehalt bestimmt werden können. Die Probe wird in Wasserstoff bei 1100—1200° C erhitzt und der gebildete Schwefelwasserstoff wird in ammoniakalischer Kadmiumnitratlösung absorbiert. Die Genauigkeit der Methode ist für die angegebenen Schwefelmengen und bei Verwendung von 10 g Probe $\pm$ 0,001% Schwefel.

P. L. Kirk, University of California Medical School: „Eine neue Technik in der Ultra-Mikroanalyse."

Die Anwendung der Diffusionstechnik für die Analyse sehr kleiner Flüssigkeitsmengen, z. B. für die Bestimmung von Stickstoff, Phosphor, Kohlensäure und anderer Bestandteile, wird besprochen. Ein neuer Diffusionsapparat wird beschrieben, ebenso wie die Methoden für die Analyse von so geringen Substanzmengen wie 1—10 γ. Die Genauigkeit ist ungefähr $\pm$ 1%, die Arbeitstechnik ist einfach und rasch.

Außerdem wird ein neuer Kadmiumamalgam-Reduktor für die Reduktion von 1—10 γ Eisen beschrieben; das reduzierte Eisen wird mit Cerisulfat titriert.

R. H. Dalton, Corning Glass Works, Corning, N. Y.: „Ein Apparat für die Mikroanalyse von Gasen."

Ein neuer Apparat wird beschrieben, mit dem man die Gasmengen auffangen und analysieren kann, die bei der Erhitzung von Glas im Vakuum entwickelt werden. Es können H_2O, CO_2, SO_2, O_2, CO, H_2 und N_2 bestimmt werden. Das Gasvolumen für die Analyse wechselt zwischen 1—0,01 ccm. Die Analyse wird bei niederen Drucken ausgeführt und benützt so viel als möglich physikalische Methoden. Ergebnisse von Analysen mit bekannten Gasgemischen und von praktischen Analysen über eine längere Zeit werden angegeben.

E. P. Clark, U. S. Burau of Entomology and Plant Quarantine, Washington, D. C.: „Organische Semi-Mikroanalyse."

Der Vortragende benützt diese Methode, die mit 5—25 mg-Substanz arbeiten, seit einigen Jahren in der Insectiside Division mit sehr gutem Erfolge. Eine ausführliche Beschreibung der einzelnen apparativen Verbesserungen und der

Vorteile über die sonst üblichen Methoden wird gegeben. Die Bestimmung von C und H, N, Halogenen, Schwefel und Methoxylgruppen wird näher besprochen.

FRITZ BREUER, Pennsylvania State College: „Die quantitative organische Mikroanalyse, mit Berücksichtigung der Nachteile eines gewöhnlichen Laboratoriums."

Die Verhältnisse, unter welchen der Sprecher seine Bestimmungen auszuführen hat, sind die denkbar ungünstigsten. Eine Reihe von Vorsichtsmaßnahmen müssen getroffen werden, um die besonders wärmeempfindliche Mikrowaage (in diesem Falle eine Becker-Waage) in einem gewöhnlichen Bürozimmer arbeitsfähig zu erhalten. An Hand der C- und H-Bestimmung werden die Einflüsse eines gewöhnlichen Laboratoriums beschrieben. Normalerweise wird man es aber bei der Einführung von Mikromethoden nicht so ungünstig treffen, so daß man dies als einen, allerdings sehr lehrreichen Ausnahmsfall betrachten muß.

F. SCHNEIDER und H. L. VAN METER, Rutgers University, New Brunswick: „Ein temperaturkonstanter Apparat für die PREGL'sche C- und H-Bestimmung mit elektrischer Heizung und thermostatischer Kontrolle."

Eine Heizgranate wird beschrieben, welche einige Nachteile der bisher beschriebenen Apparate vermeidet. Sie ist elektrisch geheizt und thermostatisch kontrolliert und vermeidet organische Heizflüssigkeiten. Die doppelwandige Glasröhre (eine Art von SCHOEBEL-Granate) ist mit Quecksilber gefüllt und mit Heizdraht umwickelt. Das Quecksilber wirkt als Heizkörper für das Verbrennungsohr und als sein eigener Thermoregulator.

N. H. FURMAN und G. W. LOW, jr., Princeton University: „Ein Vergleich verschiedener elektrometrischer und nephelometrischer Methoden für die Schätzung kleiner Mengen von Chloriden."

Die Konzentrationszellen werden als eine allgemein anwendbare Technik für die Schätzung kleiner Mengen gewisser Substanzen in Gegenwart von großen Mengen anderer Stoffe hingestellt. Es werden Vergleiche zwischen drei elektrometrischen und zwei nephelometrischen Methoden angestellt, wobei Chloridlösungen von 0.6 bis 40 mg per Liter als Testlösungen verwendet werden. Ein neues lichtelektrisches Nephelometer, mit einer „Weston-Sperrschicht-Zelle", wird beschrieben. Die Resultate lassen im allgemeinen erkennen, daß die elektrometrischen Methoden genauere und leichter reproduzierbare Werte ergeben und daher unbedingt vorzuziehen sind.

W. W. MELOCHE, University of Wisconsin: „Der Polarograph und die Mikrobestimmung des Kaliums."

Es wird einleitend eine kurze Beschreibung des Polarographes und einiger typischer Polarogramme gegeben. Die Faktoren, welche die Gestalt dieser Kurven beeinflussen, werden näher erläutert. Schließlich wird eine Methode für die Bestimmung von Kalium in Seewasserrückständen beschrieben, auch werden die Ergebnisse angeführt, welche die allgemeine Größenordnung der Genauigkeit dieser Methode aufzeigen.

V. A. STENGER und I. M. KOLTHOFF, University of Minnesota: „Die Auffindung und kolorimetrische Schätzung kleinster Mengen von Bromiden."

Kleine Mengen von Bromiden reagieren in der Gegenwart von Hypochloriten

mit Phenolrot unter Bildung von Bromphenolblau. Das Phenolrot dient als Indikator bei dem Neutralisieren der Probe, die Oxydation wird in eine Boraxpufferlösung mit einem $p_H = 8{,}8$ ausgeführt und die Farbbestimmung in einer Essigsäurepufferlösung mit einem $p_H = 5{,}4$ vorgenommen. Diese Umsetzung kann für die Schätzung von 0,2 bis 18 Mikrogramm Bromid in der Gegenwart von Chloriden verwendet werden. Jodide werden vorher mit Nitrit in schwach saurer Lösung entfernt.

R. H. MÜLLER, Washington Square College, New York University: „Die lichtelektrische Kolorimetrie in der Mikroanalyse."

Die grundlegenden optischen Prinzipien, welche zu den lichtelektrischen Methoden führen, werden besprochen und entwickelt, um die empirischen Methoden auszuschalten. Zwei Methoden werden besonders beschrieben, welche für eine exakte lichtelektrische Kolorimetrie geeignet sind, wobei besonders auf die Anwendbarkeit dieser Methoden für die Mikroanalyse gedacht wird. Eine Übereinstimmung mit dem BEER'schen Gesetz kann leicht erhalten werden, wenn man die Absorptionsspektren kennt und passende Filter auswählt. Einige Beispiele für die Bestimmung von N, Hg, Mn, Cu, P usw. werden angeführt. Weiterhin kann man diese Versuche auf Präzisions-Mikro-Maßanalyse und auf die Kinetik der Farbbildung ausdehnen. Die neuesten Fortschritte führen zur Entwicklung von Instrumenten, die es gestatten, direkt in Einheiten der Konzentration abzulesen.

W. A. HYNES, M. G. MALKO und L. K. YANOWSKI, Fordham University, New York: „Die Makro- und Mikrobestimmung des Ferrocyan-Ions mittels Hexamminokobaltichlorid (Luteo-Kobaltammin)."

Eine wässerige Lösung von Hexamminokobaltichlorid wird in Überschuß zur Kaliumferrocyanidlösung gegeben. Der Niederschlag wird für einige Minuten stehen gelassen, in einem Gooch-Tiegel filtriert, auf 110° erhitzt, geglüht, abgekühlt und als eine Mischung von Kobalttetroxyd und Ferrioxyd gewogen. Durch eine Anzahl von Analysen wird gezeigt, daß die Zurückgewinnung des Ferrocyan-Ions mit 99,56% möglich ist.

Die Grenzkonzentration ist 1 : 71.000 und die Erfassungsgrenze, in der Proberöhre, $= 7{,}2\ \gamma$.

Mikrochemische Ausstellungen. Für die Teilnehmer an der Tagung war genügend Gelegenheit geboten, mikrochemische Laboratorien an den verschiedenen Universitätsinstituten zu besichtigen; besonders soll auch die Mikroabteilung der „Bell Telephone Laboratories" hervorgehoben werden.

New York University, Washington Square College, veranstaltete während dieser Woche eine permanente Ausstellung, in welcher nahezu alle Apparate der anorganischen und organischen Mikroanalyse zu sehen waren. Die Demonstrationen, besonders die Vorführung der verschiedenen Arbeitstechniken in Beziehung zu der Substanzmenge, und die Einrichtungen für die Unterrichtskurse in Mikroanalyse erweckten bei den zahlreichen Besuchern großes Interesse. Es wurden auch die Lehrfilme über Mikrotechnik von Professor Dr. A. A. BENEDETTI-PICHLER vorgeführt, welche u. a. in sehr klarer Weise die Herstellung von Kapillaren, die Siedepunktsbestimmung, fraktionierte Destillation, das Auslesen von Pulvergemischen unter dem Mikroskop und das Arbeiten im Spitzröhrchen zeigen.

AUSBILDUNG FÜR MIKROCHEMISCHE ARBEITEN

An nachstehenden Hochschulen besteht unter der Leitung von Professoren, Dozenten und Assistenten die Möglichkeit eines Unterrichtes, bezw. einer Information für mikrochemische Spezialgebiete.

ÖSTERREICH:

GRAZ:

Institut für anorganische und physikalische Chemie an der Technischen Hochschule (ehemals Institut Hofrat Prof. Dr. F. EMICH).
Prof. Dr. A. DADIEU (*wird später ankündigen*).

Medizinisch-chemisches Institut der Universität.
Prof. Dr. H. LIEB im Vereine mit den Assistenten Dr. A. SOLTYS, Dr. A. VERDINO und Dr. E. SCHADENDORFF: *Mikrochemisches Praktikum unter besonderer Berücksichtigung der quantitativen organischen Mikroanalyse nach P r e g l, Tag und Stunde nach Vereinbarung.* Inskription nur mit schriftlicher Zustimmung des Institutsvorstandes.) Lab.-Taxe 40 Schilling. 2—3mal jährlich.

Institut für pharmazeutische Chemie der Universität.
Prof. Dr. A. ZINKE: *Mikrochemische Kurse* (in den Osterferien und im Monat September auch *Ferialkurse*).

Institut für Biochemie und Mikrobiologie.
Prof. Dr. F. FUHRMANN *(wird später ankündigen).*
Privatdozent Dr. J. DONAU *(wird später ankündigen).*

INNSBRUCK:

Pharmakognostisches Institut der Universität.
Prof. Dr. L. KOFLER, Privatdozent Dr. R. FISCHER, Dr. A. KOFLER: *Mikroskopisch-mikrochemische Methoden.*

WIEN:

Institut für medizinische Chemie der Universität.
Privatdozent Dr. A. FRIEDRICH: *Sämtliche Methoden der quantitativen organischen Mikroanalyse.*

Pharmakognostisches Institut der Universität.
Prof. Dr. A. MAYRHOFER: *Mikrochemie der Gifte.*
Dr. L. FUCHS und Dr. O. DAFERT: *Arzneimitteluntersuchung.*

II. Chemisches Universitätsinstitut.
Privatdozent Dr. F. FEIGL: *Anorg. und organische Tüpfelanalyse.*

Analytisches Universitätslaboratorium (Prof. A. Franke). Dr. FRIEDRICH HECHT: *Kurse über anorganische quantitative Mikroanalyse (vorwiegend Gewichtsanalyse, auch von Legierungen und Mineralien):*

a) für Studierende als einmal wöchentlich ganztägiges Praktikum (nur gegen Nachweis der entsprechenden Vorbildung und vorhergehende Anmeldung beim Institutsvorstand);
b) Einführungs- und Fortbildungskurse; Umfang und Bedingungen nach persönlicher Übereinkunft. Anmeldungen wie oben.

Institut für anorganische und chemische Technologie der Technischen Hochschule.

Privatdozent Dr. techn. Ing. M. NIESSNER: *Mikrochemische Metalluntersuchungen.*

Hochschule für Welthandel.

Privatdozent Dr. E. GRÜNSTEIDL: *Mikromethodik der Warenprüfung einschließlich der Fluoreszenzanalyse und Fluoreszenzmikroskopie.* Wien, XIX., Greinergasse 41, II/9.

DEUTSCHES REICH:

LEIPZIG:

Chemisches Laboratorium der Universität.

Prof. Dr. C. WEYGAND und Dr. HENNIG: *Organisch-mikrochemisches Praktikum.* Wöchentlich 4 Stunden. Nichtstudenten können gleichfalls solche Kurse mitnehmen, nach Anmeldung eventuell in einem mehrwöchigen ganztägigen Ferienpraktikum.

SCHWEIZ:

BERN:

Medizinisch-chemisches Institut der Universität.

Prof. Dr. L. ROSENTHALER: *Mikrochemische Übungen zur pharmazeutischen und gerichtlichen Analyse.* Wöchentlich 2 Stunden.

TSCHECHOSLOWAKEI:

BRNO (BRÜNN):

Analytisches Institut der naturwissenschaftlichen Fakultät der Masaryk-Universität.

Prof. Dr. J. V. DUBSKÝ und Privatdozent Dr. A. OKÁČ: *Vorlesungen über die Anwendung organischer Reagenzien in der Makro- und Mikro-Analyse; Tüpfelanalyse; Mikroelektro- und Mikrogas-Analyse. Einzelne Methoden der qualitativen und quantitativen anorganischen und organischen Mikroanalyse.*

PRAG:

Chemisches Laboratorium der Universität.

Privatdozent Dr. K. HELLER: *Anorganisches mikrochemisches Praktikum.*
Privatdozent Dr. H. RAUDNITZ: *Organische Mikroanalyse.*

Medizinisch-chemisches Institut der Universität.

Prof. Dr. Z. STARY: *Biologische und medizinisch-chemische Mikromethoden.*

NEW YORK:

Universität New York, Washington Square College und Graduate School.

Unterricht in der organischen Mikroanalyse:

Einführung der organischen Mikroanalyse an der Universität New York, Washington Square College, New York City: September 1925.

Offizieller Pflichtgegenstand (Graduate Kurs No. 202) für Vorgeschrittene am Washington Square College und Graduate School der Universität New York, New York City: Seit September 1928.

Anzahl der Studenten: etwa 20 jedes Jahr.

Leiter des organisch-mikroskopischen Unterrichtes: Prof. Dr. J. B. NIEDERL, Dr. H. K. ALBER und Assistenten.

Anorganische Mikroanalyse (Undergraduate): Offizieller Kurs Nr. 44 am Washington Square College der New York University. Eine Vorlesungsstunde und 5 Stunden Laboratoriumsübungen pro Woche durch ein Semester. Teilnehmerzahl durchschnittlich 30 Studenten. Unter der Leitung von Assistant Prof. Dr. A. A. BENEDETTI-PICHLER und Assistenten.

Sommerkurs für organische und anorganische Mikroanalyse. Die Kurse finden unter der Leitung der Professoren Dr. J. B. NIEDERL und Dr. A. A. BENEDETTI-PICHLER unter Assistenz von Dr. H. K. ALBER statt.

Fordham-Universität, New York.

Chemisches Institut; Vorstand: Rev. JOSEPH B. MUENZEN, S. J.

Einführung des Unterrichtes in der quantitativen organischen Mikroanalyse (PREGL's Methoden) an der Universität: September 1931.

Der Kurs steht unter der Leitung von Prof. Rev. FRANCIS W. POWER, S. J., umfaßt zwei Nachmittage pro Woche durch das gesamte Studienjahr und wird als Pflichtgegenstand zur Erreichung des „Master's Degree" in organischer und physiologischer Chemie gefordert.

Polytechnic Institute von Brooklyn (N. Y.).

Chemische Mikroskopie. Eine Vorlesungsstunde und 2 Stunden Laboratoriumsübungen pro Woche durch 2 Semester hindurch. Unter der Leitung von Prof. Dr. W. F. WHITMORE und Assistenten.

Sofern analoge Unterrichtmöglichkeit an anderen Orten besteht, ist die Schriftleitung nach diesbezüglicher Verständigung gern bereit, Ankündigungen an gleicher Stelle bekanntzugeben.

BÜCHERSCHAU.

Photographie und Forschung. Die Contax-Photographie in der Wissenschaft. Zeitschrift, herausgegeben von Zeiß-Ikon A.-G., Dresden, April 1935. 1. Heft, 32 Seiten.

Die Firma Zeiß-Ikon hat vor kurzem eine Kleinbildkamera „Contax" herausgebracht, die die Vorzüge vieler Kameratypen vereinigt und die es ermöglicht, im Freiland und im Laboratorium auf besonders nahe Entfernungen Makro- und Mikrobilder zu schaffen.

Die Verwendung dieser Kamera hat auf dem Gebiete der wissenschaftlichen Photographie mannigfache Erfahrungen, Anregungen und Wünsche ergeben, die, um nicht unverwertet zu bleiben, in einer Zeitschrift festgehalten werden sollen. Das erste Heft dieser Zeitschrift liegt nun vor und bringt aus der Praxis, für die Praxis und für die Forschung vier ausgezeichnete Artikel von den Professoren H. SCHLEUSSING über „Die Kleinbildkamera in Lehre und Forschung", von FR. KNOLL über „Die Blüte von *Paphiopedilum*, eine Gleitfallenblume", von O. SCHEERPELTZ „Aus der Biologie des Borkenkäferwolfes *Thanarimus formicarius*" und von CHR. WIMMER „Zur Mikrophotographie von Fluoreszenzerscheinungen in pflanzlichen Geweben".

Die zur Erklärung der beigegebenen, mit der Contax-Kamera aufgenommenen Bilder sprechen deutlich für die Vorzüge der neuen Kamera und verheißen ihr eine erfreuliche Zukunft im Dienste der Forschung.

Wer die wunderbare Photographie des Balckenwerkes im Oberschenkel, die Orchideenblüten, den Borkenkäferwolf und die im Fluoreszenzlicht erscheinenden Gewebe im Bilde genauer beobachtet, wird ihnen und der Begründung dieser neuen Zeitschrift den Beifall nicht versagen können. H. MOLISCH.

Tabellen zur qual.-chemischen Analyse. Von S. OEHLINGER. 42 Seiten auf Karton gedruckt. Im Selbstverlag des Verfassers, Prag. 1934. Preis RM 8.—.

Das vorliegende Tabellenwerk zur qualitativen chemischen Analyse ist in erster Linie als Nachschlagematerial zum unmittelbaren Gebrauch für den im Laboratorium praktisch arbeitenden, studierenden Chemiker bestimmt und soll eine erste Orientierung über die wichtigsten Reaktionsergebnisse und Methoden der qualitativen chemischen Analyse vermitteln. Der Verfasser hat an die sich gestellte Aufgabe viel Mühe und Sorgfalt verwendet und es ist ihm gelungen, auf 37 Tabellen ein beträchtliches Tatsachenmaterial unterzubringen. Naturgemäß kann, wie bei jedem Tabellenwerk, durch die gedrängte Anordnung des Stoffes nur ein beschränkter Ausschnitt des in Betracht kommenden Gebietes gegeben werden und es macht sich an manchen Stellen das Fehlen näherer Er-

läuterungen störend bemerkbar; kleine sachliche Fehler befinden sich auf etwa 7 Tabellen. Zwei Tabellen enthalten mikrochemische Nachweise von Kationen und Anionen, allerdings fast ausschließlich in Form von Kristallfällungen.

Der Autor der Tabellen gibt in seinem Vorwort mit Recht an, daß für eine erfolgreiche Benützung der Tabellen das gründliche Studium eines größeren Werkes der analytischen Chemie Voraussetzung ist; man wird auf ein solches auch weiterhin bei der praktischen Laboratoriumsarbeit nicht verzichten können, immerhin werden die Tabellen vor allem für den Studierenden als Repetitorium der qualitativen chemischen Analyse nützlich sein können.

F. Feigl.

Chemische Plaudereien über Gaskrieg, Atomzertrümmerung, Vitamine und viele andere Gegenwartsprobleme von Robert Wizinger. Mit 68 Abbildungen als Anhang. Verlag der Buchgemeinde Bonn a. Rhein, 1934. Geb. RM 5,40.

Verfasser will in diesem Buch „unter strengster Ausschaltung aller unwissenschaftlichen Vermutungen und Zukunftsschilderungen" darlegen, „wie weit die Erkenntnis auf den einzelnen Gebieten gesichert ist, um welche Probleme augenblicklich gerungen wird, welche Schwierigkeiten sich vor uns auftürmen, welche Aufgaben noch der Zukunft vorbehalten sind." Er will die Gebiete auswählen, bei denen der Wunsch nach Aufklärung in der Öffentlichkeit am größten ist, und wählt deshalb (!) die Gebiete aus, „über die auch in den Tageszeitungen und illustrierten Blättern immer kurze" — und wie Verfasser betont, häufig falsche —" Notizen erscheinen."

In loser Aufeinanderfolge werden also verschiedene Gebiete der reinen und angewandten Chemie behandelt. Der Aufbau der Materie, die Geschichte der Alchemie, die Verbreitung der Elemente auf der Erde und im Weltraum sind Fragen der reinen Chemie, die angeschnitten werden. Von Problemen der technischen Chemie werden behandelt: die Salpetersäure- und Ammoniakherstellung, die Herstellung von synthetischen Edelsteinen, von künstlichen Arzneimitteln, von Farben und von Kampfgasen und Rauch und Nebelstoffen — ein beklagenswertes Zeichen unserer Zeit, in der der Autor, der den Wunsch ausspricht, daß alle Kriegsursachen vermieden werden mögen, doch die Geschmacklosigkeit begeht, den Gaskampf fast als eine Forderung christlicher Ethik auszugeben. — Außerdem enthält das Buch noch einen Abschnitt über die Fluoreszenzanalyse und einen über Vitamine und Hormone. Die Darstellung ist in den verschiedenen Teilen nicht gleich gut, — die Abschnitte über Farben und über Arzneimittel und der über die Vitamine und Hormone erscheint dem Referenten sehr gelungen, der über den Aufbau der Materie am wenigsten originell (auch in seinen Unklarheiten). Das Buch, das nur von geringem volksbildnerischen Wert ist, wird eine angenehme und im Tatsächlichen aufklärende Lektüre für viele gebildete Laien sein. Die Ausstattung des Buches ist sehr gut. Der Bildanhang enthält 68 gute, zum Teil sehr hübsche und instruktive Illustrationen.

Ph. Gross.

VARIA.

Verleihung des Fritz-Pregl-Preises für 1935. „Die Akademie hat beschlossen, den Preis in Höhe von eintausend Schilling an Dr. EDGAR SCHALLY in Graz für seine Arbeiten zur Begründung der Schlierenanalyse zu verleihen.

Dr. SCHALLY hat an der Verwertung der Schlierenmethode, namentlich im Hinblick auf die Flüssigkeiten von gleichem Brechungsindex, für mikroanalytische Zwecke den hervorragendsten Anteil und hat damit die Methoden der Mikrochemie wesentlich bereichert."

(Anzeiger der Akademie der Wissenschaften in Wien, mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse, 1935, Nr. 14.)

Jahressitzung der Akademie der Wissenschaften in Wien. Am 29. Mai 1935 fand die feierliche Jahressitzung der Akademie der Wissenschaften unter dem Vorsitz ihres Präsidenten Hofrat Prof. Dr. O. REDLICH statt. Der Generalsekretär der Akademie, Prof. Dr. SCHWEIDLER, stellte an die Spitze seines Tätigkeitsberichtes die Mitteilung, daß die Wiener Akademie und jene des Deutschen Reiches vor kurzem einstimmig in die „Internationale Union der Akademien" aufgenommen worden sind. Den Festvortrag hielt der Professor der Technischen Hochschule in Wien, Dr. FRIEDRICH SCHAFFERNAK über das Thema: „Die Wasserbautechnik und ihre naturwissenschaftlichen Grundlagen".

Generalsekretär Professor SCHWEIDLER teilte das Ergebnis der am Vortage vorgenommenen Wahlen mit: der Vizepräsident Hofrat Professor Dr. HANS MOLISCH wurde für 3 Jahre wiedergewählt. Zum wirklichen Mitgliede wurde u. a. in der mathematisch-naturwissenschaftlichen Klasse Universitätsprofessor Dr. HERMANN MARK (Wien), zum korrespondierenden Mitgliede Universitätsprofessor Dr. W. PAULI (Wien) gewählt.

Ferner verkündete der Präsident die Verleihung der Preise der Akademie für hervorragende wissenschaftliche Leistungen: den LIEBEN-Preis für Chemie erhielt Professor Dr. A. DADIEU (Graz) für seine Arbeiten über den Ramaneffekt, den HAITINGER-Preis für Physik der Wiener Privatdozent Dr. JOSEF MATTAUCH („Massenspektrometrie und Isotopenforschung"), den WEGSCHEIDER-Preis für Chemie Privatdozent Dr. W. LEITHE, Wien („Konfiguration natürlicher Basen").